

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre CHAPELLE

PREMIÈRE THÈSE. — Spectres Raman de monocristaux de sel de Seignette et de certains monophosphates alcalins.

DEUXIÈME THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 14 mai 1949 devant la commission d'examen.

MM. J. CABANNES....	<i>Président.</i>
A. KASTLER	{ <i>Examineurs.</i>
J.-P. MATHIEU...	

PARIS

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

—
1949

SPECTRES RAMAN DE MONOCRISTAUX
DE SEL DE SEIGNETTE
ET DE
CERTAINS MONOPHOSPHATES ALCALINS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

S. BLARINGHEM.	T	Botanique.	MANGENOT.	T	Biologie végétale.
G. JULIA.	T	Analysesupérieure et Algèbre supérieure.	P. AUGER.	T	Physique quantique et relativité.
A. DENJOY.	T	Théorie des fonctions.	MONNIER.		Physiologie générale.
L. LUTAUD.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PIVETEAU.	T	Géologie.
E. DARMOIS.	T	Enseignement de Physique.	ROCARD.	T	Physique.
Robert LÉVY.	T	Physiologie comparée.	H. CARTAN.	T	Mathématiques générales.
Henri VILLAT.	T	Mécanique des fluides et applications.	SCHAEFFER.	T	Physiologie des fonctions.
Ch. JACOB.	T	Géologie.	LAFFITTE.	T	Chimie (P. C. B.).
P. PASCAL.	T	Chimie générale.	FAVARD.		Calcul des Probabilités et Physique Mathém.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.	COULOMB.	T	Physique du Globe.
FOCH.	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} COUSIN.	T	Biologie an. (P. C. B.).
PAUTHENIER.	T	Électrotechnique générale.	CHRÉTIEN.		Chimie (P. C. B.).
DE BROGLIE.	T	Théories physiques.	P. DRACH.		Zoologie.
JOB.	T	Chimie générale.	KASTLER.		Physique.
PRENANT.	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHATELET.	T	Arithmétique et théorie des nombres.
COMBES.	T	Physiologie végétale.	EPHRUSSI.	T	Génétique.
GARNIER.	T	Géométrie supérieure.	WURMSER.	T	Biologie physico-chimique.
PÉRÈS.	T	Mécanique rationnelle.	BAUER.	T	Chimie-Physique.
HACKSPILL.	T	Chimie minérale.	RIVIÈRE.		Géologie (P. C. B.).
LAUGIER.	T	Physiologie générale.	GAUTHERET.		Biologie végétale (P. C. B.).
TOUSSAINT.	T	Technique Aéronautique.	LUCAS.		Physique.
M. CURIE.	T	Physique (P. C. B.)	A. THOMAS.		Évolution des êtres organisés.
G. RIBAUD.	T	Hautes températures.	ARNULF.		Optique appliquée.
CHAZY.	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	MAX MORAND.		Physique.
CROZE.	T	Physique théorique et Physique céleste.	SOLEILLET.		Physique.
DUPONT.	T	Théories chimiques.	FORTIER.	T	Mécanique expérimentale des fluides.
VALIRON.	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	DANJON.	T	Astronomie.
BARRABÉ.	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	FROMAGEOT.		Chimie biologique.
VAVON.	T	Analyse et mesures chimiques.	LAPORTE.		Physique générale et Radioactivité.
G. DARMOIS.	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	JANET.		Mathématiques générales.
Jacques BOURCARD.		Géographie physique et Géologie dynamique.	PETIT.	T	Biologie maritime.
AUBEL.	T	Chimie biologique.	QUENEY.	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
M ^{me} JOLIOU-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	GALLIEN.		Biologie animale (P. C. B.).
PLANTEFOL.	T	Botanique.	EICHORN.		Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES.	T	Recherches physiques.	DE CUGNAC.		Biologie végétale (P. C. B.).
GRASSÉ.	T	Évolution des êtres organisés.	LAVAL.		Physique (P. C. B.).
PRÉVOST.	T	Chimie organique.	M ^{lle} CAUCHOIS.		Chimie-Physique.
BOULIGAND.	T	Application de l'analyse à la géométrie.	THELLIER.		Physique du Globe.
CHAUDRON.	T	Chimie appliquée.	AUDUBERT.		Electrochimie.
WYART.	T	Minéralogie.	L'HÉRITIER.		Génétique.
TEISSIER.	T	Zoologie.	GRIVET.	T	Radio-électricité.
			PONCIN.		Mécanique des fluides.
			THIERY.	T	Mécanique appliquée.
			DUBREIL.		Mathématiques générales.
			QUELET.		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre CHAPELLE

PREMIÈRE THÈSE. — Spectres Raman de monocristaux de sel de Seignette et de certains monophosphates alcalins.

DEUXIÈME THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 14 mai 1949 devant la commission d'examen.

MM. J. CABANNES....	<i>Président.</i>
A. KASTLER.....	} <i>Examineurs.</i>
J.-P. MATHIEU...	

PARIS

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1949



SPECTRES RAMAN DE MONOCRISTAUX DE SEL DE SEIGNETTE ET DE CERTAINS MONOPHOSPHATES ALCALINS

PAR JEAN-PIERRE CHAPELLE.

Sommaire. — L'auteur a étudié en détail les spectres Raman du sel de Seignette et de certains monophosphates alcalins. Le caractère commun à tous ces cristaux est de posséder une courte liaison hydrogène. Les résultats essentiels sont les suivants :

Le sel de Seignette possède un spectre qui varie considérablement en fonction de la température; la structure de ce cristal est trop complexe pour que ses molécules d'eau puissent être orientées avec certitude.

Les liaisons hydrogène qui, dans les phosphates, lient les groupements PO_4 entre eux ont une structure dissymétrique. Mais tout se passe comme si les ions phosphate avaient la symétrie quaternaire.

Le spectre de translation de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ a été calculé à partir de ses constantes élastiques; les spectres théoriques et expérimentaux sont en accord. Il en résulte pour la liaison (O-II)... (O) une constante de liaison $k = 2,30 \cdot 10^4$ c. g. s., ce qui conduit à penser que même si un phénomène de résonance protonique existe, cette liaison est en majeure partie de nature ionique.

A température ordinaire l'ion NH_4 ne tourne pas librement dans le cristal de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à M. KASTLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour avoir bien voulu le diriger.

Je remercie également bien vivement M. BARRIOL, Recteur de l'Université de Sarrebruck, de l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches. Je lui suis redevable de judicieux conseils et je lui suis reconnaissant d'avoir poussé l'amitié jusqu'à relire la plupart de mes calculs.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont facilité la tâche en me prêtant du matériel ou des cristaux.

CHAPITRE PREMIER

APPLICATIONS DE L'EFFET RAMAN EN CRISTALLOGRAPHIE

De nombreux auteurs ont, ces dernières années, déterminé le nombre et la nature des fréquences Raman qui peuvent apparaître dans un cristal. Le résultat de ces travaux se trouve, par exemple, dans les livres de J.-P. Mathieu (1) ou de Barriol (2).

La vérification de cette classification, effectuée sur plus de 250 clichés différents, en a montré la valeur. Bien que certaines anomalies, nous en rencontrerons des exemples au cours de ce travail, restent encore inexpliquées, on peut dire que les résultats expérimentaux concordent, en grande majorité, avec ceux que la théorie laisse prévoir.

Les conséquences qui résultent de l'étude du spectre Raman d'un cristal sont nombreuses :

1° La forme des tableaux d'intensité observée dépend de l'orientation des ions ou des molécules dans le cristal. On a donc là une méthode permettant de vérifier les résultats obtenus à partir des rayons X. Il faut d'ailleurs constater que jusqu'à présent ces résultats ont toujours été confirmés.

Par contre, dans le cas où les rayons X sont incapables de mettre en évidence un léger abaissement de symétrie, ou lorsqu'on a affaire à des atomes d'hydrogène qui ont un pouvoir diffusant trop faible pour être décelés, l'effet Raman peut apporter des renseignements nouveaux. C'est ainsi qu'il est théoriquement possible de déterminer l'orientation des molécules d'eau dans un cristal.

2° L'effet Raman permet de mettre en évidence les forces qui s'exercent entre les ions ou les molécules d'un cristal. Il a en particulier permis de nombreuses études sur la liaison hydrogène. Du fait que ces ions ou ces molécules occupent des positions bien déterminées, on peut avoir l'espoir d'obtenir, plus facilement que dans les liquides, des conclusions quantitatives.

3° A l'aide du spectre de basse fréquence, on peut préciser les mouvements effectués par les ions ou les molécules autour de leur position d'équilibre. On peut également, dans certains cas simples, déterminer les constantes élastiques du cristal à partir de son spectre de translation.

Quel que soit le but poursuivi, on ne peut espérer obtenir des résultats intéressants que lorsque la structure du cristal est élucidée et que ses propriétés physiques sont bien connues. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi, pour illustrer ces considérations générales, l'étude des spectres de certains cristaux ferroélectriques : le sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium, $4 \text{ H}_2\text{O}$) et les monophosphates de potassium et d'ammonium.

Tous ces cristaux possèdent de courtes liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$.

CHAPITRE II

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

1) Taille et polissage des cristaux.

Les cristaux utilisés ont été taillés à l'aide d'une scie d'horloger. On augmente de beaucoup la vitesse de taille en humectant la scie avec de l'alcool.

Cette remarque nous a conduit, pour les derniers cristaux que nous avons employés, à remplacer la scie d'horloger par une scie circulaire entraînée par un moteur. Sa partie inférieure plonge dans un cristalliseur contenant de l'alcool. Le cristal ne casse pas à condition d'être convenablement attaqué (fig. 1).

Le cristal découpé est aplani au papier de verre, puis poli par frottement sur de la soie placée sur une plaque de verre. L'étoffe est imbibée d'un mélange d'eau et d'alcool. Lorsqu'on prend de l'eau pure, la dissolution est rapide et la surface du cristal se refroidit; il en résulte immédiatement des cassures. L'alcool a pour effet de diminuer la solubilité des cristaux utilisés et de ralentir la vitesse de l'opération. Pour le

sel de Seignette, nous avons pris un mélange constitué par 9 cm³ d'alcool, 1 cm³ d'eau. Pour les phosphates, moins

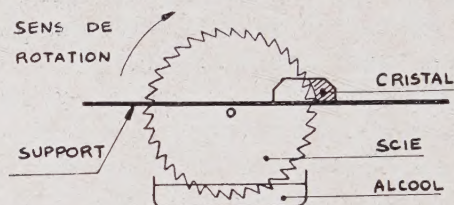


FIG. 1. — Appareil pour tailler les cristaux.

solubles, un mélange de 5 cm³ d'eau, 5 cm³ d'alcool convient bien.

Il faut prendre soin que le liquide soit à la température de la pièce où on travaille.

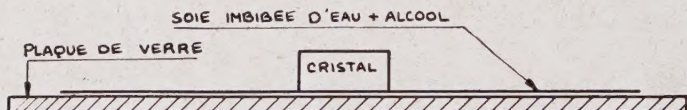


FIG. 2. — Dispositif de polissage.

2) Orientation des cristaux.

Il est nécessaire de tailler les cristaux suivant des faces perpendiculaires aux 3 axes de l'ellipsoïde des indices.

1° Cas du sel de Seignette :

Ce cristal est orthorhombique. Les 3 axes de l'ellipsoïde se confondent avec les 3 axes cristallographiques OX, OY, OZ.

L'axe OZ se reconnaît facilement : c'est la direction le long de laquelle le cristal pousse le plus vite. Les faces perpendiculaires aux axes OX et OY sont souvent des faces naturelles du cristal, mais il est assez difficile de les reconnaître, et surtout de les différencier. Le meilleur moyen consiste à observer les figures de corrosion de la face XOY (perpendiculaire à l'axe OZ). On les obtient en recouvrant pendant

quelques instants le plan XOY d'un papier-filtre humide. On observe des figures de corrosion constituées par des pyramides quadrangulaires à base rectangle. L'axe OY est la bissectrice de l'angle obtus formé par les arêtes de la pyramide. L'axe OX est la bissectrice de l'angle aigu.

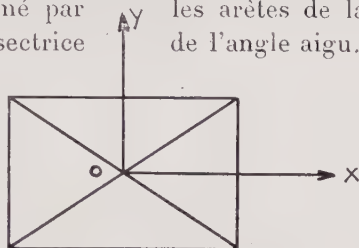


FIG. 3. — Figure de corrosion du sel de Seignette dans le plan XOY.

2° Cas des phosphates :

Le cristal est quadratique. Les faces perpendiculaires aux axes OX et OY (l'axe quaternaire étant OZ) apparaissent. Le choix des axes ne présente pas de difficulté.

Dans tous les cas, nous avons vérifié les cristaux au Noremberg, et constaté que leurs lignes neutres sont bien parallèles aux faces du parallélépipède obtenu. On peut affirmer que l'orientation des faces est correcte à moins de 3° près. Cette précision est suffisante pour l'effet Raman.

3) Précaution à prendre pour observer le spectre du cristal.

Il est nécessaire d'utiliser le cristal le plus gros possible, afin d'éviter les réflexions de lumière sur les faces.

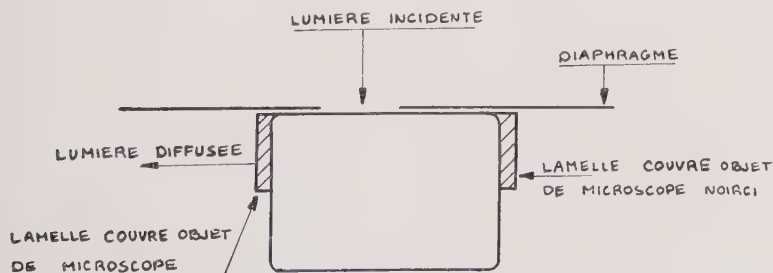


FIG. 4. — Mode d'observation du cristal.

Lorsqu'on observe le spectre Raman d'un liquide, le fond du tube qui le contient est noirci. Il est nécessaire de réaliser la même opération pour un cristal. Comme les vernis noirs généralement utilisés tiennent mal, nous avons été conduit à coller, à l'aide de glycérine, une lamelle couvre-objet de microscope noireie.

D'autre part, la face antérieure du cristal est sensible à l'humidité. Elle risque de se ternir et, à la longue, de se couvrir de figures de corrosion. On peut, là encore, éliminer cet inconvénient en collant à la glycérine une lamelle couvre-objet de microscope.

Ce procédé permet l'étude du cristal à basse température, ce qui est plus difficile avec d'autres méthodes, comme, par exemple, l'immersion dans un liquide de même indice.

4) Montage Raman.

Le dispositif que nous avons utilisé a été décrit bien des fois [voir par exemple M^{lle} Couture (4)]. Nous nous bornerons à rappeler son principe, sans indiquer les raisons qui le légitiment.

L'image d'une lampe à vapeur de mercure est formée sur le cristal à l'aide d'un condenseur.

La lentille C_1 forme l'image de l'intérieur du cristal sur une fente F. L'image de cette fente est formée à l'aide d'une seconde lentille sur la fente du spectrographe. On interpose sur le trajet de la lumière un prisme Wollaston afin de dédoubler les 2 composantes i et I (l'usage s'est établi de représenter par i la composante parallèle au faisceau incident, par I celle qui lui est perpendiculaire). Un système de deux lames demi-onde à axes croisés, placé contre la fente, permet de faire tourner l'une des composantes de 90° , et, par conséquent, de rendre ces deux composantes parallèles avant de traverser le spectrographe.

L'arc employé est un arc Gallois, type B.B. de 500 watts. Nous l'avons utilisé en bout. Il en résulte que, bien que le condenseur soit ouvert à $f/1$, l'ouverture du faisceau incident

ne dépasse pas 30° . Les indices des cristaux examinés étant de l'ordre de 1,5, l'ouverture du faisceau dans le cristal est de l'ordre de 20° .

Il y a là une cause d'erreur dans les mesures des facteurs de polarisation, puisque nous supposerons qu'ils ont été obtenus en lumière parallèle. Mais cette erreur ne dépasse certainement pas le $1/10$.

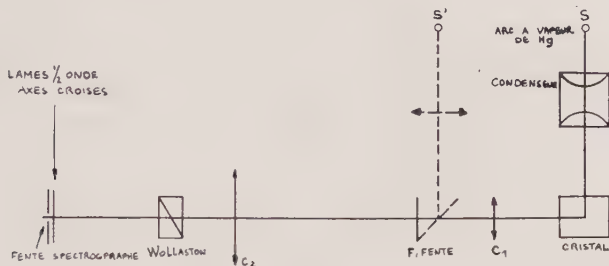


FIG. 5. — Schéma du montage employé pour observer les spectres Raman en lumière polarisée.

Les lentilles utilisées ont respectivement des distances focales de $f_1 = 10$ cm. et $f_2 = 20$ cm.

Le spectrographe est un spectrographe Cojan, modèle B₂.

Il est ouvert à $f/4,5$ et sa dispersion linéaire est de $12 \text{ \AA}$ par mm. vers $4.300 \text{ \AA}$.

Nous avons employé des plaques Guillemainot Superfulgur.

5) Position du cristal.

Les cristaux étudiés sont doués de pouvoir rotatoire. Afin d'éliminer les inconvénients qui en résultent, il est nécessaire (voir fig. 4) :

1) d'observer le cristal le plus près possible de la face d'entrée de la lumière incidente ;

2) d'éclairer le cristal le plus près possible de la face de sortie et de donner au faisceau incident la largeur la plus faible possible.

Cette dernière condition a pour effet d'augmenter la durée du temps de pose. Pratiquement, nous avons utilisé des dia-

phragmes dont la largeur varie entre 1 cm. et 1 cm. 5. Pour chaque cristal, des poses faites avec des diaphragmes très étroits (2 et 5 mm.) nous ont permis de constater que malgré le pouvoir rotatoire possédé par ces cristaux les largeurs de diaphragme utilisées n'introduisent pas d'erreur notable dans la mesure du facteur de dépolarisation.

6) **Marques d'intensité.**

Nous avons formé des spectres continus avec des largeurs de fente variables pendant un temps déterminé. L'expérience montre, en effet, que dans ces conditions, l'éclairement de la plaque est proportionnel à la largeur de la fente du spectrographe.

Pour former ce spectre continu, nous avons éclairé, à l'aide d'une lampe à incandescence S' , un écran diffusant placé derrière la fente F . A chaque largeur de fente du spectrographe correspondent ainsi 2 spectres, relatifs aux deux composantes i et I . Théoriquement, leurs intensités devraient être les mêmes. En réalité, la lame demi-onde ne possède cette propriété que pour un faible domaine spectral, et surtout, l'introduction du Wollaston fait que les 2 images relatives à i et I ne se forment pas dans le même plan. Il en résulte une source d'erreur dans la mesure des facteurs de dépolarisation que le dispositif employé permet d'éliminer.

Le procédé que nous avons employé présente cependant une grave cause d'erreur : les spectres Raman sont généralement obtenus en 2 ou 3 jours ; chaque marque d'intensité est réalisée en 3 minutes, afin de réduire la durée d'obtention d'un cliché. On ne peut dans ces conditions espérer une précision supérieure à 15 ou 20 %. Dans les cristaux, cela suffit généralement pour déterminer le type d'une vibration.

7) **Dispositif pour opérer à différentes températures.**

Le principe de l'appareil que nous avons employé est indiqué par Menzies et Mill (5) :

Le cristal est placé dans une boîte métallique soigneusement calorifugée. Deux lucarnes permettent d'éclairer le cristal et d'observer la lumière diffusée. Une tige métallique permet de porter cette boîte à des températures variables.

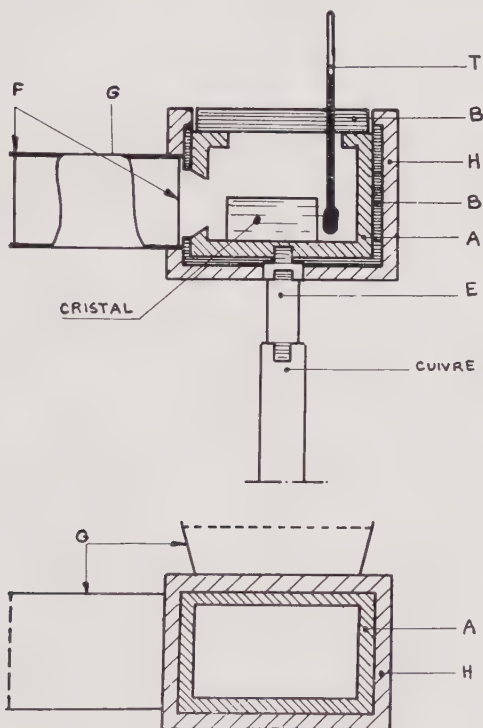


FIG. 6. — Dispositif employé pour opérer à différentes températures.

a) *Expériences à des températures supérieures à la température ordinaire :*

La tige est entourée d'une résistance chauffante où circule un courant d'intensité constante.

Un régime permanent s'établit et on réalise ainsi très facilement, à 2/10 de degré près, la température désirée.

b) *Expériences à des températures inférieures à la température ordinaire :*

La tige plonge, suivant les cas, dans un Dewar rempli d'air liquide ou d'un mélange neige carbonique-acétone. Nous avons utilisé 2 grosses tiges de cuivre, liées entre elles par des tiges de fer ou d'aluminium longues de 2 cm. et de diamètres variables. La largeur de la tige de liaison détermine la température de la boîte, mesurée à l'aide d'un thermomètre au pentane. La principale difficulté à éviter est le givrage des fenêtres de verre qui ferment la boîte, surtout celui de la fenêtre relative à la lumière diffusée qui n'est pas, comme la fenêtre de lumière incidente, chauffée par la source lumineuse.

Nous avons employé, pour éliminer ce gros inconvénient, plusieurs dispositifs :

1° Glycériner les fenêtres. Le procédé est bon tant qu'on ne descend pas au-dessous de -10° . Plus bas, il est nécessaire d'effectuer l'opération très souvent (toutes les demi-heures à -70°), ce qui est pratiquement impossible.

2° Réchauffer l'air situé au voisinage des fenêtres à l'aide d'une résistance chauffante. L'inconvénient est un accroissement de consommation de liquide réfrigérant.

3° Prolonger la boîte par 2 cylindres en ébonite comme il est indiqué sur le schéma. C'est le dispositif que nous avons finalement adopté. Les 2 cylindres sont eux-mêmes fermés par 2 plaques de verre et contiennent du gel de silice, de même, d'ailleurs, que la boîte contenant le cristal. Une bonne précaution consiste à placer les fenêtres terminales à 4 cm. environ à l'intérieur du cylindre, de façon à éviter que les courants de convection d'air froid les rencontrent.

Ce dispositif présente l'avantage d'être simple. Il présente, par contre, deux inconvénients :

1° Il n'est pas très précis. La température varie avec la hauteur de réfrigérant contenue dans le Dewar.

La courbe ci-contre indique l'allure de la température de la boîte (elle-même définie à $\pm 2^{\circ}$) en fonction du temps ;

le Dewar utilisé a 18 cm. de diamètre et une capacité de 6 litres.

Il contient un mélange acétone-neige carbonique qui a été ramené au niveau initial toutes les 6 heures environ.

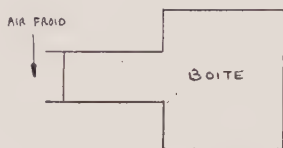


FIG. 7. — Dispositif antigivrant.

2° La consommation de réfrigérant augmente considérablement à mesure que la température s'abaisse. A -90°C , il faut compter, avec un appareil très bien calorifugé, utiliser 10 litres d'air liquide par 24 heures.

Nous avons pu disposer, malheureusement lorsque ce travail était terminé, d'un thermomètre à contact descendant

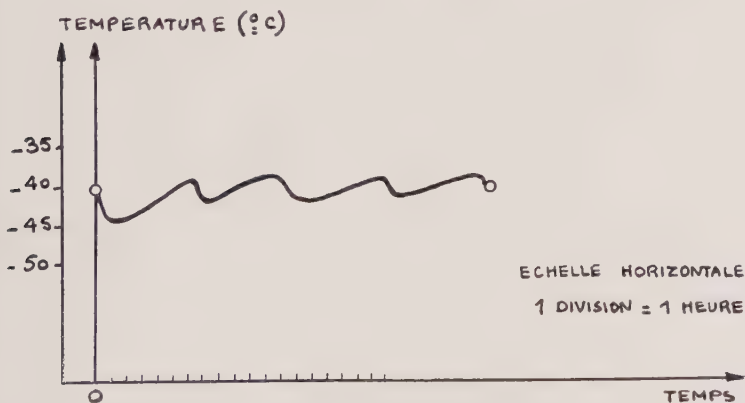


FIG. 8. — Température de la boîte en fonction du temps.

jusqu'à -70°C . Cela nous a conduit à mettre au point un autre dispositif que nous comptons utiliser ultérieurement.

Il consiste à envoyer, dans une boîte isolante où se trouve le cristal, un courant d'air froid obtenu par ébullition d'air liquide à l'aide d'une résistance électrique. Le thermomètre à

contact agit sur le chauffage de cette résistance et permet de régler la température.

La consommation d'un tel appareil est 3 fois moindre que celle de l'appareil que nous avons employé. La température de la chambre est fixée à $\pm 1^\circ$.

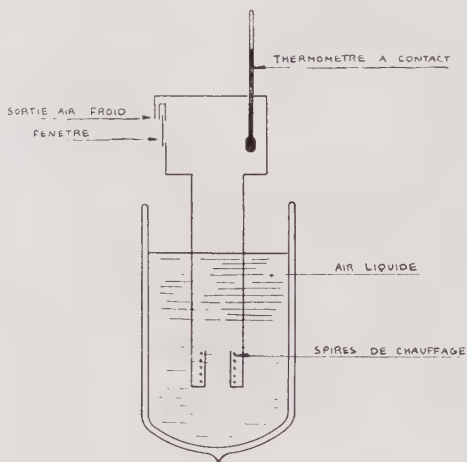


FIG. 9. — Dispositif pour opérer à basse température.

8) Dépouillement des clichés.

1° La mesure des fréquences a été faite, par comparaison aux raies du fer, à l'aide d'un comparateur Baudouin. Les résultats indiqués sont toujours la moyenne de 3 séries de mesures. L'erreur faite sur la fréquence des raies fines est de $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$.

2° La mesure des facteurs de dépolarisation a été effectuée à l'aide d'un microphotomètre Challonge. Le rapport $\frac{i}{I}$ a été déduit des courbes donnant la densité optique en fonction du noircissement pour une radiation différant de moins de 100 cm^{-1} de la raie Raman étudiée.

Par suite de la convergence du faisceau incident, de la méthode de graduation des plaques, il ne faut pas espérer avoir une précision supérieure à 20 %.

CHAPITRE III

DONNÉES SUR LE SEL DE SEIGNETTE ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$, 4 H_2O)

1) Renseignements cristallographiques.

La structure du sel de Seignette a été déterminée par Beevers et Hughes (6). Ce corps cristallise dans le système orthorhombique. Les dimensions de sa maille élémentaire sont :

$$x_0 = 11,93 \text{ \AA.} \quad y_0 = 14,30 \text{ \AA.} \quad z_0 = 6,17 \text{ \AA.}$$

Il existe par maille 4 molécules de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 4 H_2O , symétriques les unes des autres par rapport à des axes binaires. Les positions générales d'une famille de 4 atomes homologues sont données par l'ensemble de coordonnées :

$$(x, y, z) \quad (\bar{x}, \bar{y}, z) \quad \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}\right) \quad \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}\right);$$

lorsque les atomes sont situés sur les axes binaires, on a le choix entre les deux ensembles :

$$(0, 0, z) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}\right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{1}{2}, 0, z\right) \quad \left(0, \frac{1}{2}, \bar{z}\right).$$

Dans ce qui suit, nous nous bornerons à l'étude des molécules d'eau du cristal. Les 16 H_2O qui le constituent, se séparent en 4 familles dont les coordonnées $x y z$ sont :

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O}(7) & (0,40 \ 0,08 \ 0,50) \quad \text{H}_2\text{O}(8) \quad (0,25 \ 0,05 \ 0,87) \\ \text{H}_2\text{O}(9) & (0,44 \ 0,30 \ 0,05) \quad \text{H}_2\text{O}(10) \quad (0,42 \ 0,40 \ 0,45). \end{array}$$

Les rayons X ne permettent pas de fixer la position des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, ni l'orientation des deux groupements OH de l'ion tartrate.

La position des molécules d'eau a été déterminée par des considérations générales, dues à Beevers et Lipson (7); elles reposent sur le modèle de Fowler de la molécule d'eau : l'eau est un quadrupole dont les charges sont distribuées confor-

mément au schéma ci-contre (les 2 atomes d'hydrogène se trouvent dans les quadrants +).

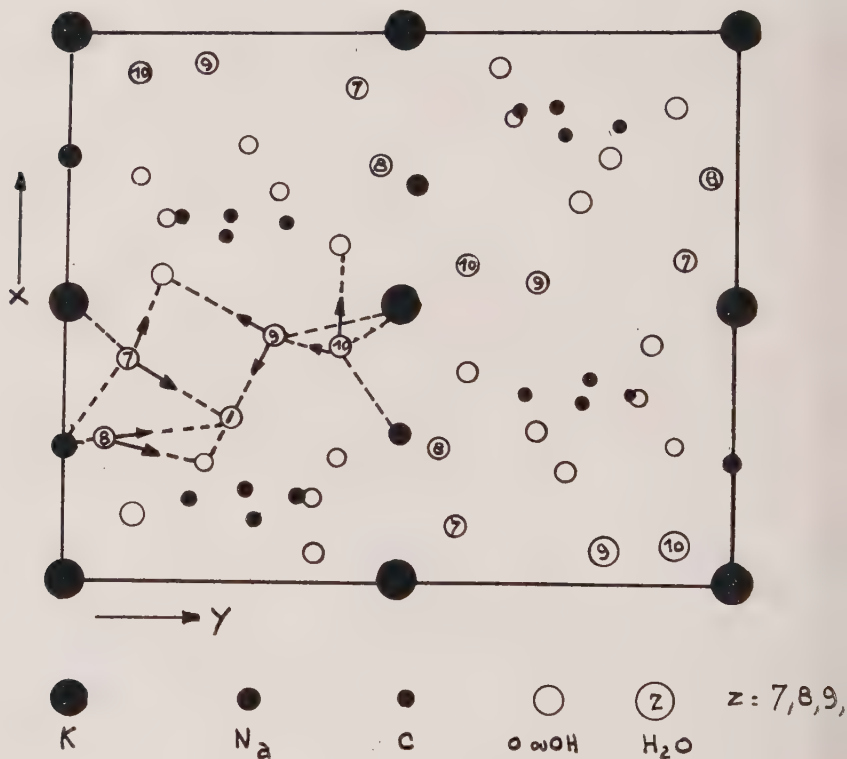


FIG. 10. — Projection de la maille de sel de Seignette sur le plan xoy.

Beevers et Lipson ont constaté sur des cristaux à mailles peu compliquées que l'eau peut être reliée aux molécules ou aux ions qui l'entourent :

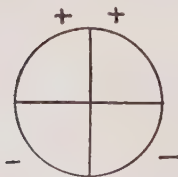


FIG. 11. — Représentation schématique de la répartition des charges dans H₂O.

1° Soit par 4 liaisons qui forment généralement un tétraèdre ;

2° Soit par 3 liaisons, situées dans le plan de la molécule d'eau. Deux aboutissent aux atomes d'hydrogène. La 3^e à l'atome d'oxygène.

Le problème de l'orientation des molécules d'eau revient à chercher les plus courtes liai-

sons possibles correspondant à ces deux dispositions. Les résultats ne sont, à notre avis, certains que lorsque les distances interioniques trouvées sont faibles. En particulier, il est nécessaire que la distance $O-H \dots O$ soit inférieure à $2,85 \text{ \AA}$., pour que les résultats soient sûrs.

Les conclusions de Beevers et Hughes sont les suivantes :

a) *Molécule d'eau 10.*

Coordonnées (en $\text{\AA}$) de l'atome d'oxygène	{	5,05 $\text{\AA}$. 5,72 $\text{\AA}$. 2,78 $\text{\AA}$.	cos directeurs des liaisons OH	OH ₁ {	0,084
					—0,497
					—0,864
	{			OH ₂ {	0,915
					0
					0,424

b) *Molécule d'eau 9.*

Coordonnées (en $\text{\AA}$) de l'atome d'oxygène	{	5,26 $\text{\AA}$. 4,3 $\text{\AA}$. 0,308 $\text{\AA}$.	cos directeurs des liaisons OH	OH ₁ {	—0,87
					—0,474
					0,142
	{			OH ₂ {	0,496
					—0,84
					0,214

c) *Molécule d'eau 8.*

Coordonnées (en $\text{\AA}$) de l'atome d'oxygène	{	2,98 $\text{\AA}$. 0,71 $\text{\AA}$. 5,37 $\text{\AA}$.	cos directeurs des liaisons OH	OH ₁ {	—0,113
					0,808
					0,575
	{			OH ₂ {	0,172
					0,864
					—0,468

d) *Molécule d'eau 7.*

Coordonnées (en $\text{\AA}$) de l'atome d'oxygène	{	4,77 $\text{\AA}$. 1,14 $\text{\AA}$. 3,08 $\text{\AA}$.	cos directeurs des liaisons OH	OH ₁ {	—0,475
					+0,835
					+0,29
	{			OH ₂ {	0,644
					0,239
					0,728

Sur la figure 18, nous avons représenté en pointillés les liaisons entre chaque molécule d'eau et ses voisins ; en traits pleins l'orientation des directions OH_1 et OH_2 pour chaque molécule. Les distances de chaque molécule d'eau aux atomes ou ions les plus proches sont indiquées dans le tableau ci-dessous (en Å) :

N° DE LA MOLECULE	LONGUEUR DES LIAISONS HYDROGENE CORRESPONDANT A		DISTANCE DES IONS METALLIQUES LES PLUS PROCHES DE L'ATOME D'OXYGENE DE H_2O
	OH_1	OH_2	
10	2,86	2,56	Na+ à 2,34
9	3,07	2,83	K+ à 3,01
8	2,67		Na+ à 2,34 K+ à 3,01
7	2,73	2,96	Na+ à 2,39 K+ à 2,75

Il résulte immédiatement de ce tableau que ces orientations sont loin d'être certaines :

1° La molécule d'eau 10 semble avoir une orientation sûre. On remarque qu'elle possède une liaison hydrogène très courte.

2° La molécule d'eau 9 a seulement la direction OH_2 déterminée. Il convient de noter que lorsqu'on regarde la maille élémentaire de sel de Seignette, on constate que cette molécule est de beaucoup la plus isolée.

3° Les molécules 8 et 7 n'ont des orientations qu'à moitié certaines. L'incertitude est augmentée du fait que la distance de leurs atomes d'oxygène n'est que 2,85 Å. et qu'on pourrait imaginer qu'elles échangent entre elles une liaison hydrogène.

Précisons également que si la structure proposée par Beevers et Hughes est correcte, les groupements OH de l'ion tartrate ont leur atome d'hydrogène exempt de liaison. Mais chaque atome d'oxygène de OH se trouve à une distance d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau de l'ordre de 2,7 à 2,8 Å. Il est donc possible que les atomes d'hydrogène de l'ion tartrate aient leur atome d'hydrogène lié à leur entourage.

2) Points de transition du sel de Seignette.

Le sel de Seignette présente des anomalies à -17° C et $+24^{\circ}$ C. Ainsi :

1^o La constante diélectrique suivant l'axe ox qui à basse température est faible, prend une valeur très grande de -17° à $+24^{\circ}$ C ; puis elle retombe lorsque la température s'élève.

2^o La courbe donnant la chaleur spécifique en fonction de la température présente des maxima aigus aux deux points remarquables, ce qui est caractéristique des transitions dites de second ordre. Notons que ces maxima varient beaucoup suivant les expérimentateurs ; cela dépend vraisemblablement de la façon dont le cristal a été préparé ; des traces d'impuretés, en particulier de tartrates isomorphes, modifient énormément les propriétés du cristal.

Le sel de Seignette, qui se comporte entre -17° et $+24^{\circ}$ vis-à-vis d'un champ électrique comme le fer vis-à-vis d'un champ magnétique, est dit ferroélectrique. L'analogie n'est pas simplement formelle. L'étude aux rayons X du sel de Seignette à 0° , met en évidence des domaines monocliniques qui possèdent vraisemblablement un moment électrique permanent (8). L'axe binaire de ces domaines est l'axe OX. Les deux autres axes cristallographiques font entre eux un angle de $90^{\circ} \pm 3'$. L'abaissement de symétrie est trop faible pour qu'on puisse espérer le mettre en évidence par l'effet Raman.

Le premier essai d'interprétation moléculaire de ces anomalies a été proposé par Fowler (9). Il suppose que ce sont les molécules d'eau qui sont, en majeure partie, responsables de la constante diélectrique du cristal. A basse température, ces molécules seraient pratiquement immobiles. Entre -17° et $+24^{\circ}$ C, elles pourraient s'orienter mutuellement ; au-dessus de 24° C, l'agitation thermique détruirait toute influence mutuelle. Cette hypothèse a été abandonnée, car elle ne permet pas de rendre compte des phénomènes piézoélectriques.

Le second essai a été tenté par Ubbelohde de Woodward (8), à la suite de l'étude du cristal aux rayons X par Beevers et Hughes. Les anomalies dues à une propriété tensorielle ont

toujours lieu dans la direction OX. Cette direction est celle de la courte liaison hydrogène ($2,56 \text{ \AA.}$) qui existe dans le cristal ; ce serait donc elle la cause des anomalies qui apparaissent dans le sel de Seignette : Ubbelohde et Woodward, qui attribuent à la liaison hydrogène un caractère homéopolaire, supposent qu'au-dessous de -17° C l'atome d'hydrogène se trouve au centre de la liaison. Au-dessus de -17° C , l'atome d'hydrogène se trouverait plus près d'un atome d'oxygène que de l'autre, de sorte que l'ensemble O-H...O possède un moment permanent. A partir de 24° C , il y aurait rupture de la liaison hydrogène.

L'hypothèse a été reprise récemment par Mason (10) sous une forme plus souple, qui ne fait pas intervenir la rupture de la liaison à 24° C . Il arrive ainsi, à obtenir très correctement, la courbe donnant la constante diélectrique en fonction de la température. Malheureusement, pour obtenir les constantes qui lui sont nécessaires, il suppose que les liaisons hydrogènes de la glace sont de nature covalente. Il ne semble pas que cela soit exact.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DU SEL DE SEIGNETTE

1) Spectre à température ordinaire (18° C).

A. — *Spectre en lumière naturelle.*

Nous indiquons dans le tableau ci-dessous les fréquences fournies par un monocristal de sel de Seignette. Nous joignons à nos résultats ceux de Canals et Peyrot, obtenus par la méthode des poudres (11), ainsi que ceux obtenus par Nedungadi (12) sur un monocristal, et dont nous avons eu connaissance lorsque ce travail était terminé. Nous indiquons enfin les résultats obtenus par Peyches (13) sur des solutions de tartrates.

RÉSULTATS OBTENUS FRÉQUENCES EN cm^{-1}	RÉSULTAT DE NEDUNGADI	RÉSULTAT DE CANAIS ET PEYROT	SPECTRE DE LA SOLUTION
38 m	39		
98 ± 28 m	88		
132 m	139		
193 m	178		
253 m	249		
	380		
485 f	485		
533 FF	532		512
559 f			
614 m	611		600
	641		
	699		710
812 F	811		805
850 m	847		850
894 F	891		890
921 ff	915		
991 FF	990		
1072 F	1070		1067
1119 ff	1112		1120
1209 F	1210	1213	1230
1293 F	1292	1293	
1348 F	1347	1348	
1387 FF	1379	1391	
1415 f			
1434 m	1425	1435	1420
1598 ± 30 ff		1639	1615
2940 FF	2935	2940	
2986 FF	2979	2987	
3277 ± 25 F	3262	3244	
3407 ± 18 F	3400	3417	
3478 f	3468	3472	
3537 ff	3534		
Bande 3400-3540 m			
Bande 3200-3600 m			

En lumière polarisée, on constate qu'une faible bande située à 3.300 cm^{-1} se superpose à la bande $3.277 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$.

B. — Spectre en lumière polarisée.

On peut distinguer dans le spectre précédent 3 parties bien distinctes :

1° Le spectre de basse fréquence, dû aux pivotements des ions et des molécules de la maille, ou à leurs translations

2° Le spectre des moyennes fréquences dû aux vibrations internes de l'ion tartrate.

3° Le spectre des grandes fréquences. Dans ce spectre, les fréquences 2.940 et 2.986 cm^{-1} sont dues aux vibrations de valence C-H. Elles ne dépendent pas de la température et nous les négligeront par la suite.

Tout le reste est dû aux vibrations des groupements OH de l'ion tartrate ou aux molécules d'eau. C'est la seule partie du spectre que nous étudierons.

Il serait certainement intéressant de débrouiller le spectre de basse fréquence du sel de Seignette. Nous n'y sommes pas parvenu par suite de la dispersion insuffisante du spectrographe que nous avons utilisé.

Le tableau ci-dessous fournit les facteurs de dépolarisation que nous avons obtenus en lumière incidente naturelle.

DIRECTION FAISCEAU INCIDENT	DIRECTION FAISCEAU DIFFUSÉ	FACTEURS DE DÉPOLARISATION					
		3.277	3.300	3.407	3.478	3.537	3.400 3.540
// OY	// OX	?	$\frac{5}{7}=0,71$	$\frac{1,8}{5}=0,37$	$\frac{0}{5}=0$	$\frac{0}{0}=?$	$\frac{0}{1}=0$
// OY	// OZ	?	$\frac{3}{1,5}=2$	$\frac{6}{6}=1$	$\frac{0}{9}=0$	$\frac{0}{7,5}=0$	$\frac{0}{F}=0$
// OX	// OZ	$\frac{0}{20}=0$	$\frac{4,5}{0}=\infty$	$\frac{8}{37}=0,22$	$\frac{\infty}{0}=\infty$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
// OX	// OY	$\frac{0}{0}$	$\frac{2}{3,5}=0,57$	$\frac{2}{5}=0,4$	$\frac{2,5}{3}=0,84$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
// OZ	// OY	?	?	$\frac{0}{F}=0$	$\frac{0}{FF}=0$	$\frac{0}{F}=0$	$\frac{0}{F}=0$
// OZ	// OX	$\frac{0}{0,7}=0$	$\frac{0,4}{0}=\infty$	$\frac{0}{2,5}=0$	?	?	$\frac{0}{0}$

La large bande 3.200-3.600 cm^{-1} est toujours fortement polarisée.

Afin que les raies situées au voisinage de 1.400 cm^{-1} et excitées par la raie 4.358 Å. du Hg ne se superposent pas au

spectre excité par 4.047 Å, il est nécessaire d'isoler cette raie; nous avons utilisé une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone à 5 gr./litre, placée dans une cuve de 2 cm. d'épaisseur.

La détermination de ces facteurs de dépolarisation présente de grosses difficultés, comme le montre la figure 12.

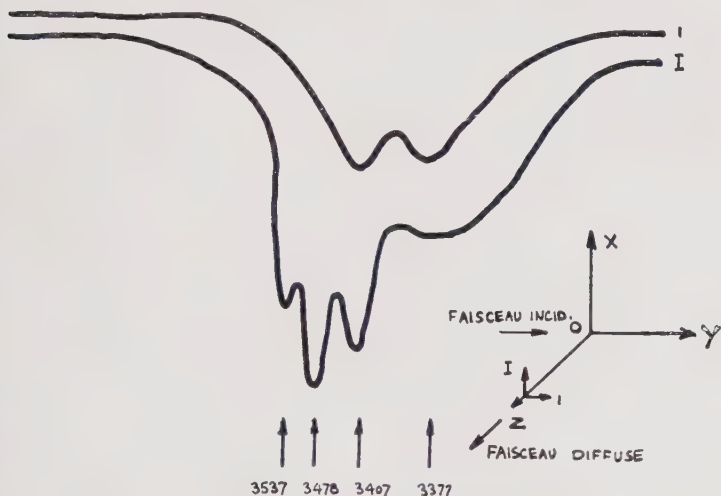


FIG. 12. — Enregistrement d'un spectre des grandes fréquences du sel de seignette en lumière polarisée.

Les bandes observées se détachent sur des bandes larges, dont l'intensité varie fortement avec la longueur d'onde.

L'évaluation du « fond continu » est d'autant plus délicate que la bande est plus large. Les résultats fournis pour les bandes 3.277 et 3.300 cm^{-1} sont donc très incertains ⁽¹⁾.

D'autre part, lorsque la bande 3.277 apparaît, la bande de 3.300 cm^{-1} se fond dans son extrémité et ne peut être repérée. Il n'est donc pas extraordinaire que les résultats relatifs à la bande 3.000 cm^{-1} manquent de cohérence.

(1) Les résultats que nous indiquons diffèrent légèrement de ceux que nous avons publiés antérieurement (14); cela provient de ce que le « fond continu » n'avait pas été évalué correctement.

Les intensités indiquées dans le tableau ci-dessus sont mesurées, dans chaque ligne, avec une unité différente, de sorte que, dans une même colonne, seuls les facteurs de dépolarisation sont comparables.

Les mesures précédentes fournissent les tableaux d'intensité suivants ⁽¹⁾ :

E_x, E_y, E_z					
Bande 3.400-	F	$0 \ 0 \ 0$	M_x Raie 3.537 cm^{-1}	$0,5 \ 0 \ 0$	
3.540 cm^{-1}	0	$0 \ 0$	M_y	$0 \ 0 \ 0$	
	0	$0 \ 0$	M_z	$0 \ 0 \ 0$	
Raie	$0,6 \ 0 \ 0$		Raie 3.407 cm^{-1}	$0,4 \ 0,4 \ 0$	
3.475 cm^{-1}	$0 \ 0 \ 0$			$0,4 \ 1,84 \ 0$	
	$0 \ 0 \ 0$			$0 \ 0 \ 0$	
Raie	$0 \ 0 \ 0$		Bande 3.400-3.600 cm^{-1}	$F \ f \ f$	
3.277 cm^{-1}	$0 \ 1 \ 0$			$f \ F \ f$	
	$0 \ 0 \ 0$			$f \ f \ F$	

L'unité d'intensité est la même pour tous les tenseurs indiqués.

2) Étude du spectre en fonction de la température.

Cette étude présente quelques difficultés expérimentales : le sel de Seignette possède de forts coefficients de dilatation et une faible conductibilité thermique ; il casse donc facilement lorsque sa température varie. Il faut mettre au moins 8 heures pour le refroidir de la température ordinaire à -70°C ; malgré cette précaution, des ruptures se produisent dans le cristal 2 fois sur 3 en moyenne.

1° Spectre de basse fréquence. Le spectre subit des modifications lorsque la température du cristal est abaissée : A -40°C , la bande $98 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ est moins confuse qu'à température ordinaire. On distingue une raie centrale à 94 cm^{-1}

(1) Les dispositions de $E_x, E_y, E_z, M_x, M_y, M_z$ seront toujours, par la suite, celles qui sont indiquées sur le premier tableau qui est écrit.

et deux raies fines à 77 et 112 cm^{-1} . Il apparaît une raie nouvelle à 55 cm^{-1} .

2° Spectre des moyennes fréquences. Aucun changement n'est décelable lorsque la température varie.

3° Spectre des grandes fréquences. Son étude est facilitée par l'emploi de la méthode des écrans complémentaires. Nous avons utilisé sur le faisceau incident un filtre à iode dans C Cl_4 , sur le faisceau diffusé un écran Wattren 2 A, qui coupe le spectre au-dessous de 4.200 Å, environ.

Le tableau et les courbes suivants indiquent les fréquences en fonction de la température ainsi que la largeur approximative des bandes observées.

TEMPÉRATURE	FRÉQUENCES EN cm^{-1}			
	A	B	C	D
33° C	3.277 $\pm$ 25	3.408 $\pm$ 25	3.476 $\pm$ 15	3.535 $\pm$ 15
28° C	3.277 $\pm$ 25	3.407 $\pm$ 18	3.474 $\pm$ 15	3.534 $\pm$ 10
18° C	3.277 $\pm$ 25	3.408 $\pm$ 9	3.477 $\pm$ 12	3.538 $\pm$ 10
11° C	3.277 $\pm$ 25	3.407 $\pm$ 9	3.472 $\pm$ 10	3.534 $\pm$ 10
— 2° C	3.277 $\pm$ 25	3.401 $\pm$ 9	3.470 $\pm$ 10	3.533 $\pm$ 10
— 16° C	3.277 $\pm$ 25	3.399 $\pm$ 9	3.469 $\pm$ 7	?
— 35° C	3.277 $\pm$ 25	3.397 $\pm$ 9	3.465 $\pm$ 5	3.533 $\pm$ 5
— 60° C	3.277 $\pm$ 25	3.391 $\pm$ 9	3.461 $\pm$ 3	3.532 $\pm$ 5
— 70° C	3.277 $\pm$ 25	3.391 $\pm$ 9	3.462 $\pm$ 1	3.531 $\pm$ 2

Comme on n'observe que des raies larges ou des bandes, les résultats n'ont pas une grande précision. Il semble bien cependant que la variation de fréquence des raies 3.408 et 3.477 cm^{-1} soit liée aux deux points de transition du sel de Seignette.

La bande 3.277 garde une intensité constante sur une grande partie de sa largeur. Le centre ne peut être pointé avec précision et il n'est pas du tout certain que sa fréquence ne subisse pas une légère variation en fonction de la température.

A basse température, la bande 3.277 cm^{-1} , les raies 3.408, 3.477, 3.538 cm^{-1} sont intenses. La bande 3.400-3.540 cm^{-1} ,

la très large bande 3.200-3.600 cm^{-1} sont très peu intenses.

Lorsqu'on réchauffe le cristal, la bande 3.277 cm^{-1} et la raie 3.408 cm^{-1} gardent une intensité à peu près constante. Les raies 3.477 et 3.538 cm^{-1} diminuent graduellement d'in-

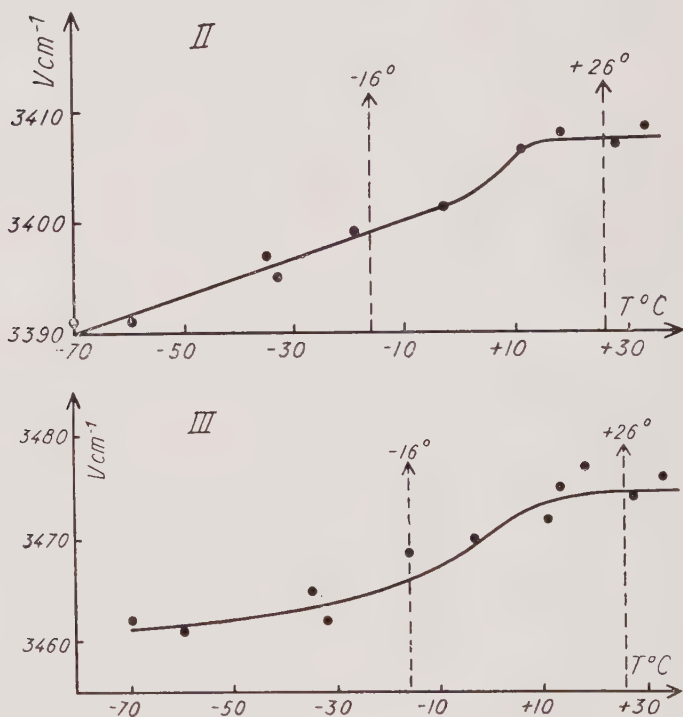


FIG. 13. — Fréquences des bandes B et C en fonction de la température.

tensité; les deux bandes 3.400-3.540 cm^{-1} , 3.200-3.600 cm^{-1} augmentent progressivement d'intensité.

Les enregistrements des spectres obtenus en utilisant comme raie excitatrice la raie 4.047 Å (fig. 14) du Hg montrent que la raie 3.478 cm^{-1} subit une assez brusque diminution d'intensité vers -10 $^{\circ}\text{C}$ (entre les 2 points de Curie), puis garde une intensité à peu près constante.

La raie 3.538 cm^{-1} diminue d'intensité très régulièrement.

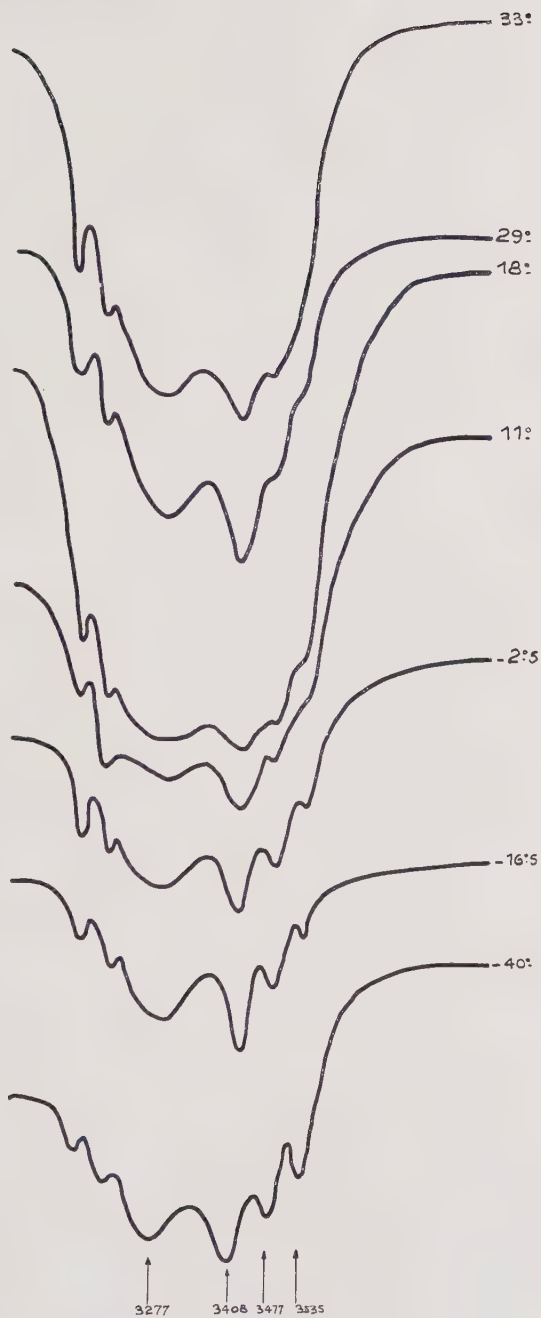


FIG. 14. — Enregistrement des grandes fréquences du spectre du sel de seignette en fonction de la température. Raie excitatrice $4047 \text{ \AA}$.

On ne l'observe pratiquement plus au-dessus du point de Curie supérieur.

Le spectre, excité par le triplet 3.600 Å. du mercure à -70°C et $+18^{\circ}\text{C}$, montre de façon particulièrement nette

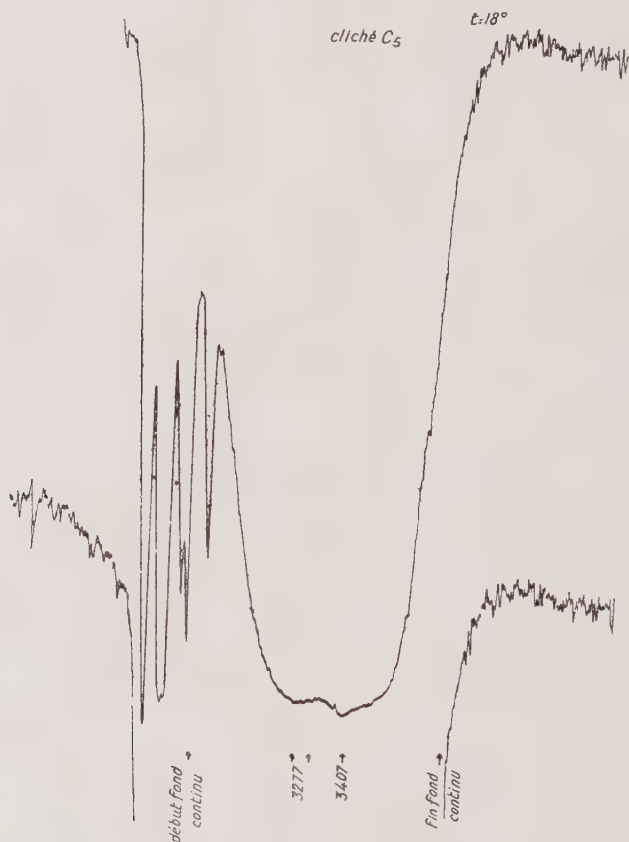


FIG. 15. — Enregistrements du spectre du sel de seignette à -70°C . et $+18^{\circ}\text{C}$. Raies excitatrices : triplet 3660 du Hg.

combien ces variations sont considérables (fig. 15 et 15 bis).

A -70°C , les raies 3.477 et 3.538 cm^{-1} apparaissent nettement. La bande 3.400-3.550 cm^{-1} n'existe pas.

A température ordinaire, ces deux raies sont complètement masquées par les bandes larges qui apparaissent.

Au-dessous de -80°C , le cristal devient opalescent et diffuse tellement de lumière que son spectre Raman est inobservable.

Lorsqu'on réchauffe le cristal, il devient à nouveau limpide.

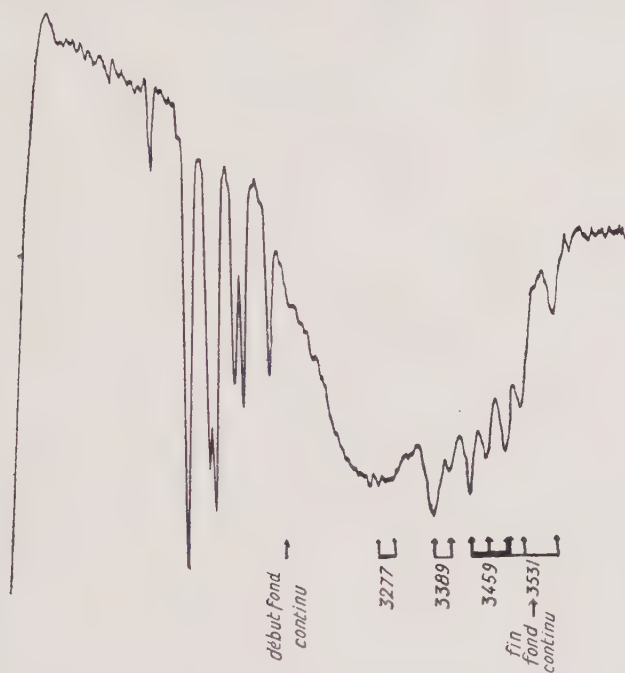


FIG. 15 bis. — Même légende que figure 15.

CHAPITRE V

QUELQUES REMARQUES SUR LE SPECTRE DES MOLÉCULES D'EAU DE CRISTALLISATION

1) Description des différents types de spectres fournis par l'eau.

1° A l'état de vapeur, on observe deux raies fines dues aux vibrations de valence.

$$\nu_s = 3.650 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_a = 3.750 \text{ cm}^{-1}.$$

Lorsqu'on néglige l'énergie de déformation on a :

$$\nu_s^2 = \frac{f}{m} \left[1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha \right]$$

$$\nu_a^2 = \frac{f}{m} \left[1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha \right]$$

avec f = constante élastique de la liaison OH, m et M = masses de H et O, $2\alpha = \widehat{\text{HOH}}$.



FIG. 16. — Modes de vibration des molécules d'eau (vibrations de valence).

On peut également observer une vibration de déformation à 1.570 cm^{-1} . Mais son intensité est tellement faible que nous n'étudierons pas par la suite les modifications qu'elle subit suivant les différents états de l'eau.

2° Dans l'eau liquide, les deux raies sont remplacées par une large bande ayant des maxima vers 3.200 et 3.400 cm^{-1} . Dans la glace, ces maxima sont plus étroits, et ont leurs centres à 3.138 et 3.376 cm^{-1} (15).

3° Dans les hydrates, l'eau fournit des spectres très différents suivant le corps examiné; citons quelques exemples typiques :

Dans le gypse (16) ($\text{SO}_4\text{Ca}, 2 \text{ H}_2\text{O}$), on observe 2 raies fines à 3.404 et 3.494 cm^{-1} .

Dans le sulfate de lithium ($\text{SO}_4\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{O}$), on observe 2 bandes diffuses dont les centres sont à 3.457 et 3.580 cm^{-1} . Leur largeur est de 100 cm^{-1} environ.

Dans le sulfate de cuivre ($\text{SO}_4\text{Cu}, 5 \text{ H}_2\text{O}$), on observe 2 raies assez étroites vers 3.075 et 3.270 cm^{-1} ; une bande plus large vers 3.450 cm^{-1} . Une large bande, s'étendant de 3.000 à 3.500 cm^{-1} , se superpose à l'ensemble.

Bien que plus de 50 cristaux aient été étudiés par la méthode des poudres, les renseignements expérimentaux utilisables sont encore extrêmement rares : le spectre fourni par les molécules d'eau dépendant de leur entourage, il est nécessaire de connaître la structure des cristaux étudiés. Il n'existe pas plus de 15 corps qui aient été étudiés aux rayons X et par l'effet Raman. D'autre part, la méthode des poudres ne permet que de dégrossir la question. Les résultats ne pré-

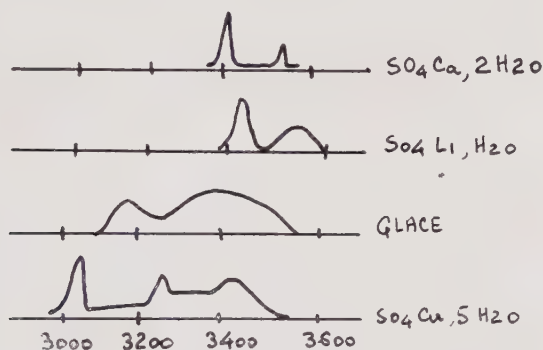


FIG. 17. — Spectres de quelques cristaux hydratés.

sentent de l'intérêt que lorsqu'on peut étudier un monocristal en lumière polarisée. A notre connaissance, deux cristaux ont été étudiés de cette façon : le gypse par Cabannes et M^{lle} Aynard (17), l'acide oxalique dihydraté par Marignan (18). Dans ce dernier cas, le tenseur complet d'intensité n'a d'ailleurs pas été obtenu.

Avant d'indiquer les interprétations possibles du changement d'aspect du spectre de l'eau en fonction de son état, nous allons traiter quelques problèmes simples, relatifs aux molécules d'eau dans les cristaux, afin de montrer l'intérêt qu'on peut tirer de l'étude de leur spectre Raman.

Dans tout ce qui suit, nous supposerons que les molécules d'eau possèdent dans le cristal une orientation bien déterminée.

2) **Cas d'un cristal dont la maille élémentaire contient une molécule d'eau possédant les mêmes éléments de symétrie qu'à l'état de vapeur.**

Lorsqu'on utilise comme axes de référence OU et OV bissectrices intérieures et extérieures de HOH, OW normal aux 2 axes précédents, les 2 tenseurs dérivés des réfractivités sont à un facteur constant près) :

$$\begin{array}{l} \text{Pour la raie S = symétrique} \left| \begin{array}{ccc} a_{uu} & 0 & 0 \\ 0 & a_{vv} & 0 \\ 0 & 0 & a_{ww} \end{array} \right| \\ \text{Pour la raie A = antisymétrique} \left| \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right| \end{array}$$

Lorsqu'on étudie un cristal biaxe, les seules directions d'éclairement et d'observation généralement utilisées sont celles des axes OX, Y, Z de l'ellipsoïde des indices. Il convient de rapporter à ces axes, les tenseurs précédents, afin d'obtenir les tenseurs dérivés des réfractivités à partir desquels, par élévation de chaque terme au carré, on obtient les tableaux des intensités qu'on peut expérimentalement observer.

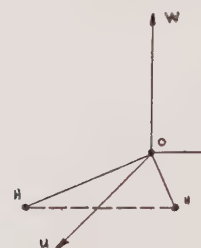


FIG. 18. — Molécule d'eau rapportée à ses axes de symétrie.

A un facteur constant près, on obtient, pour la raie anti-symétrique, le tenseur d'intensité suivant :

$$\left| \begin{array}{ccc} 4 \alpha_u^2 \alpha_v^2 & (\alpha_u \beta_v + \alpha_v \beta_u)^2 & (\alpha_u \gamma_v + \alpha_v \gamma_u)^2 \\ (\alpha_u \beta_v + \alpha_v \beta_u)^2 & 4 \beta_u^2 \beta_v^2 & (\beta_u \gamma_v + \gamma_u \beta_v)^2 \\ (\alpha_u \gamma_v + \alpha_v \gamma_u)^2 & (\beta_u \gamma_v + \gamma_u \beta_v)^2 & 4 \gamma_u^2 \gamma_v^2 \end{array} \right|$$

O	X	Y	Z
U	α_u	β_u	γ_u
V	α_v	β_v	γ_v
W	α_w	β_w	γ_w

Cos directeurs de OU, V, W par rapport aux axes principaux de l'ellipsoïde des indices.

Le tenseur d'intensité de la raie antisymétrique ne dépend que de l'orientation de la molécule d'eau dans le cristal. Il permet, en principe, de déterminer cette orientation. L'inconvénient de la méthode est que les raies antisymétriques ont généralement une faible intensité ; il arrive même parfois qu'on ne les observe pas.

Le tenseur de la vibration symétrique de l'eau fournit, sous sa forme générale, des expressions beaucoup plus complexes ne présentant pas un grand intérêt. Cela provient de ce que nous ignorons les valeurs relatives de a_{uu} , a_{vv} , a_{ww} . L'étude de l'eau de cristallisation du gypse conduit J. Cabannes et M^{lle} Aynard à poser :

$$a_{uu} \neq a_{vv} \quad \text{et} \quad |a_{ww}| = |a_{uu} + a_{vv}|.$$

Pour lever l'indétermination de signe qui existe dans cette dernière relation, il serait nécessaire de connaître $a_{uu} + a_{vv} + a_{ww}$. Le facteur de dépolarisation de la raie totale symétrique de l'eau à l'état de vapeur est encore inconnu et le problème ne peut être résolu. Pratiquement, il est nécessaire, pour chaque cas particulier, d'envisager les deux hypothèses :

$$a_{uu} \neq a_{vv} \neq \frac{1}{2} a_{ww} \quad a_{uu} \neq a_{vv} \neq -\frac{1}{2} a_{ww}.$$

3) Cas d'un cristal dont la maille élémentaire contient une molécule d'eau ne possédant pas les mêmes éléments de symétrie qu'à l'état de vapeur.

On peut imaginer que, dans un cristal, les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau ne sont pas soumis aux mêmes influences de la part de l'entourage, de sorte que les deux liaisons O-H ne sont plus équivalentes.

La forme des tenseurs précédents est modifiée ; ils ne constituent plus qu'une grossière approximation ; leurs termes nuls doivent être remplacés par des termes faibles.

Les formules donnant les fréquences

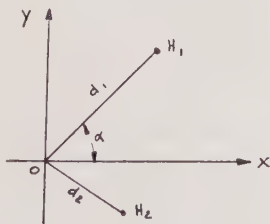


FIG. 19. — Molécule d'eau dissymétrique.

de valence sont également modifiées. Calculons-les dans le cas approché où l'énergie de déformation est négligeable. Soient d_1 et d_2 les longueurs des deux liaisons O-H ; k_1 et k_2 les constantes correspondantes des forces de rappel.

L'énergie potentielle de la molécule déformée est :

$$2 U = k_1 \cdot \Delta d_1^2 + k_2 \cdot \Delta d_2^2.$$

Soient xy les elongations de O ; x_1, y_1 , et x_2, y_2 celles de H₁ et H₂. On voit facilement que :

$$2 U = k_1 [\cos \alpha (x_1 - x) + \sin \alpha (y_1 - y)]^2 + k_2 [\cos \alpha (x_2 - x) - \sin \alpha (y_2 - y)]^2.$$

L'énergie cinétique est :

$$2 T = M (x'^2 + y'^2) + m (x_1'^2 + y_1'^2 + x_2'^2 + y_2'^2)$$

où M et m sont les masses de l'oxygène et de l'hydrogène.

On en déduit les équations du mouvement :

$$-\frac{m}{k_1} x_1 = \left(1 + \frac{m}{M}\right) x_1 + \frac{m}{M} \cos 2 \alpha x_2$$

$$-\frac{m}{k_2} x_2 = \left(1 + \frac{m}{M}\right) x_2 + \frac{m}{M} \cos 2 \alpha x_1.$$

D'où l'équation séculaire :

$$\omega^4 - (k_1 + k_2) \frac{\omega^2}{\mu} + k_1 k_2 \left[\frac{1}{\mu^2} - \frac{\cos^2 2 \alpha}{M^2} \right] = 0 \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$$

$$\text{et } \omega^2 = \frac{k_1 + k_2}{2 \mu} \pm \frac{1}{2 \mu} \sqrt{(k_1 - k_2)^2 + \frac{4 \mu^2 k_1 k_2 \cos^2 2 \alpha}{M^2}}.$$

On peut déduire de ces formules les valeurs numériques suivantes :

$$2 \alpha = 120^\circ :$$

$$k_1 = 7,5 \cdot 10^5 \quad k_2 = 7,5 \cdot 10^5 \quad \nu_1 = 3.750 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 3.650 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_1 - \nu_2 = 100$$

$$k_1 = 7,5 \cdot 10^5 \quad k_2 = 7 \cdot 10^5 \quad \nu_1 = 3.700 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 3.525 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_1 - \nu_2 = 175$$

$$k_1 = 7,5 \cdot 10^5 \quad k_2 = 6,5 \cdot 10^5 \quad \nu_1 = 3.700 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 3.440 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_1 - \nu_2 = 260$$

$$2 \alpha = 100^\circ :$$

$$\begin{aligned} k_1 &= 7,5 \cdot 10^5 \quad k_2 = 7,5 \cdot 10^5 \quad \nu_1 = 3.735 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 3.680 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_1 - \nu_2 = 56 \\ k_1 &= 7,5 \cdot 10^5 \quad k_2 = 7 \cdot 10^5 \quad \nu_1 = 3.700 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 3.560 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_1 - \nu_2 = 140 \\ k_1 &= 7,5 \cdot 10^5 \quad k_2 = 6,5 \cdot 10^5 \quad \nu_1 = 3.690 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 3.450 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_1 - \nu_2 = 250. \end{aligned}$$

On constate que l'écart entre les deux fréquences de valence augmente à mesure que la dissymétrie s'accroît.

D'autre part, l'écart $\nu_1 - \nu_2$ dépend de l'angle que font entre elles les deux liaisons O-H. Une faible variation de 2α produit une variation importante de $\nu_1 - \nu_2$.

Pour ces deux raisons, l'écart entre les deux vibrations de valence d'une même molécule d'eau dans un cristal peut varier entre des limites assez importantes.

4) Cas d'un cristal contenant plusieurs molécules d'eau homologues dans sa maille élémentaire.

Lorsque l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau occupe une position générale, il existe plusieurs molécules homologues dans la maille élémentaire ; pour un cristal orthorhombique tel que le sel de Seignette, il en existe 4. Comme ces molécules exercent les unes sur les autres des forces de Van der Waals, il apparaît un couplage qui, théoriquement, produit une séparation des fréquences.

Pratiquement, les forces de couplage sont tellement faibles qu'on n'a jamais encore observé avec certitude une séparation de fréquences. Dans ce cas, tout se passe comme si les mouvements des différentes molécules homologues étaient incohérents. Le tableau des intensités s'obtient en faisant la somme des tableaux d'intensité de chaque molécule d'eau. Dans un cristal orthorhombique, ces tableaux, rapportés aux axes principaux de l'ellipsoïde des indices, sont identiques. Il suffit d'envisager le tableau d'intensité d'une des 4 molécules d'eau de la famille.

5) **Origine des variations de fréquence observées dans le spectre de l'eau à l'état de vapeur, et celui de l'eau à l'état liquide ou solide. Généralités sur la liaison hydrogène.**

Ces variations sont attribuées au fait qu'à l'état condensé, l'atome d'hydrogène d'un groupement O-H peut s'associer à l'atome d'oxygène d'un autre groupement oxhydrile, de façon à constituer une « liaison hydrogène » représentée symboliquement par O-H...O.

Initialement, on a supposé que l'atome d'hydrogène était au centre de la liaison O-O ; l'énergie de la liaison hydrogène provient alors de la résonance entre les deux structures $\text{O}-\overset{1}{\text{H}}-\overset{2}{\text{O}}$ et $\overset{1}{\text{O}}-\overset{2}{\text{H}}-\overset{1}{\text{O}}$. Les objections qu'on peut faire à cette hypothèse sont exposées par Sutherland (19).

Plus tard, Bauer et Magat (20) ont supposé que l'énergie de la liaison hydrogène est d'origine électrostatique. Il semble qu'à l'heure actuelle cette hypothèse ne soit plus contestée, du moins pour les liaisons hydrogènes que l'on rencontre habituellement, qui ont une longueur (distance O-H...O) de l'ordre de 2,60 Å. au minimum. Nous donnerons un bref résumé de leur théorie.

L'atome d'hydrogène est attiré par les atomes d'oxygène des molécules d'eau qui l'entourent. Cet effet, dit du premier ordre, produit un allongement de la liaison O-H ; il en résulte un abaissement de fréquence pour les vibrations de valence.

Le nuage électronique qui entoure le noyau de l'atome d'oxygène se polarise. Le moment induit qui apparaît repousse le proton de l'hydrogène, d'où un allongement supplémentaire de la liaison O-H. Cet effet de dispersion, dit du second ordre, a une importance aussi grande que le précédent.

A ces deux effets se superpose un troisième, dit d'induction, et dont l'influence est moins importante : il faut tenir compte du fait que les molécules qui exercent entre elles une action, sont des molécules perturbées par les deux premiers effets.

Il existe cependant quelques corps qui possèdent une liaison hydrogène très courte, comprise entre 2,5 et 2,6 Å. On est

en droit de se demander si la théorie électrostatique reste valable dans ce cas.

Le seul travail qui, à notre connaissance, ait été fait dans ce domaine est celui de Ketelaar (21). Il a étudié les spectres infra-rouges de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$ et de HF , KF ainsi que ceux des composés deutérés correspondants.

Le spectre de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$ ne lui permet aucune conclusion certaine. Celui de HF , KF met en évidence un dédoublement de fréquences attribuable à un phénomène de résonance protonique : la liaison $\text{F-H}\dots\text{F}$ aurait une structure dissymétrique, mais l'atome d'hydrogène pourrait traverser, par effet Tunnel, la barrière de potentiel centrale, de sorte qu'il se produirait la résonance $\text{F-H}\dots\text{F} \rightleftharpoons \text{F}\dots\text{H-F}$. L'énergie de résonance n'est cependant que le 1/1.000^e de l'énergie de liaison qui est donc, en très grande partie, de nature électrostatique.

Les études de la chaleur spécifique de HF , KF par Pitzer, de sa constante diélectrique par Polder sont en désaccord avec les résultats de Ketelaar ; une autre classification du spectre a été proposée. La question ne pourra être tranchée que le jour où le spectre Raman d'un monocristal de ce corps pourra être obtenu.

6) Conséquences pour les fréquences Raman de l'eau de cristallisation.

Il résulte de ce qui précède que dans la plupart des cas, c'est à une action électrostatique qu'est dû l'abaissement des fréquences de valence de l'eau de cristallisation. Comme les molécules d'eau sont au voisinage d'ions métalliques, il ne faut pas négliger la polarisation électronique due à ces ions ; nous avons vu son importance plus haut ; cela explique que des molécules d'eau possédant des liaisons hydrogènes de même longueur (par exemple dans $\text{SO}_4 \text{Cu}$, 5 H_2O) fournissent des fréquences très différentes (comprises entre 3.075 et 3.450 cm^{-1}). On constate que ce sont toujours les cristaux constitués par des ions métalliques fortement chargés qui fournissent, pour l'eau de cristallisation, les fréquences les

plus perturbées ; ainsi, la fréquence la plus basse que l'on connaisse (2.900 cm^{-1}) est fournie par $\text{Al Cl}_3, 6\text{ H}_2\text{O}$.

7) Origine des larges bandes de l'eau à l'état condensé.

D'après ce qui précède, une famille de molécules d'eau devrait donner naissance, dans un cristal, à deux raies attribuables aux vibrations de valence. A température ordinaire, la largeur de ces raies est rarement inférieure à 40 cm^{-1} . On peut invoquer, si l'on admet l'hypothèse électrostatique, l'agitation thermique, qui a pour effet de produire des fluctuations de distance entre l'eau et son entourage.

Nous avons vu que dans de nombreux cas, on observe des bandes très larges. Dans un liquide on peut invoquer des fluctuations de densité ; dans un cristal, cette interprétation n'est plus admissible. Une hypothèse a été émise par Born au sujet de la glace (22). Dans un tel cristal, on peut imaginer plusieurs orientations pour une même molécule d'eau. Born suggère que les atomes d'hydrogène échangent leur position d'un atome d'oxygène à un autre, par transitions finies, de sorte qu'il y ait toujours 2 atomes d'hydrogène au voisinage d'un atome d'oxygène. Cela ne signifie d'ailleurs pas que la théorie électrostatique soit inexacte : il revient, en effet au même, de dire que les molécules d'eau passent d'une orientation à une autre parmi les 6 orientations possibles qu'elles possèdent dans la maille. Une transformation finie de cette nature produit aux rayons X un spectre continu, qui dépend de la température. Des difficultés de calcul ont malheureusement empêché de Born de traiter le problème du spectre Raman de la glace.

Si l'interprétation de Born est exacte, il faut s'attendre à ce que les cristaux, où l'eau de cristallisation peut prendre plusieurs orientations, fournissent des bandes larges. Bien que les résultats expérimentaux soient encore trop incomplets pour que la question puisse être tranchée, on peut cependant constater que ce sont les cristaux qui possèdent de nombreuses molécules d'eau de cristallisation qui fournissent les plus

larges bandes. Dans de tels cristaux, les orientations possibles des molécules d'eau sont généralement fort nombreuses.

On peut espérer que l'hypothèse de Born pourra être précisée le jour où la glace et des cristaux peu complexes contenant de l'eau de cristallisation seront étudiés en lumière polarisée.

CHAPITRE VI

APPLICATION DE L'ÉTUDE PRÉCÉDENTE AU CAS DU SEL DE SEIGNETTE

Le premier problème qui se pose, lorsqu'on cherche à interpréter le spectre des grandes fréquences du sel de Seignette, est la détermination de ce qui est attribuable aux groupements O-H de l'ion tartrate et de ce qui correspond aux molécules d'eau.

La seule méthode consisterait à chercher le spectre de $C_4H_4O_6NaK, 4D_2O$. On ne connaît actuellement que $C_4D_4O_6NaK, 4D_2O$. Son spectre a été obtenu par Westerdijk (23); malheureusement avec un spectrographe très peu dispersif. Les résultats qu'il obtient pour le sel de Seignette ordinaire concordent à $\pm 25\text{ cm}^{-1}$ avec les nôtres. Il est impossible, dans ces conditions, de faire une attribution des fréquences observées.

Il ne nous reste que la possibilité de comparer le spectre du sel de Seignette à celui de l'acide tartrique et d'autres tartrates. Les résultats suivants ont été obtenus par Margnan (18) à l'aide de la méthode des poudres :

Acide tartrique ($C_4H_6O_6$) :	3.321 cm^{-1}	3.422 cm^{-1}	raies d'intensité moyenne.
$C_4H_4O_6K\ H$:	3.322 cm^{-1}	3.467 cm^{-1}	raies larges et diffuses.
$C_4H_4O_6K_2, \frac{1}{2}H_2O$:	3.290 cm^{-1}	3.340 cm^{-1}	raies faibles et diffuses.

Les fréquences observées varient, bien entendu, assez fortement d'un composé à un autre. Il semble que, dans tous les cas, les fréquences OH donnent naissance à une raie peu intense et diffuse au voisinage de 3.300 cm^{-1} .

Nous supposons qu'il en est de même dans le sel de Seignette, et que l'ensemble du spectre, exception faite de la bande 3.300 cm^{-1} (de faible intensité), est attribuable aux molécules d'eau. Un cas reste douteux : celui de la large bande $3.277 \pm 25\text{ cm}^{-1}$.

**1) Calcul des tenseurs d'intensité théoriques ;
comparaison avec les résultats expérimentaux.**

Nous avons vu précédemment que si on néglige le couplage entre les différentes molécules d'eau d'une même famille, il suffit de calculer le tableau d'intensité de l'une d'elles.

Lorsqu'on admet la structure indiquée par Beevers et Hughes, et lorsqu'on suppose que les molécules d'eau gardent les mêmes éléments de symétrie qu'à l'état de vapeur, les tableaux d'intensité qu'on obtient par rapport aux axes OX, OY, OZ du cristal sont les suivants :

N° de la molécule d'eau	Oscillation symétrique						Oscillation antisymétrique
	hypothèse			hypothèse			
	$a_{uu} = a_{vv} = \frac{a_{ww}}{2}$			$a_{uu} = a_{vv} = -\frac{a_{ww}}{2}$			
7	2,28	0,14	0,23	0,25	0,12	0	0,04 0,03 0,12
	0,14	1	0	0,12	0,85	0,12	0,03 0,44 0,19
	0,23	0	2,16	0	0,12	2,16	0,12 0,19 0,22
8	3,46	0	0 06	3,46	0	0,55	0 0,07 0
	0	1	0	0	1	0	0,07 0 0,93
	0,06	0	0,63	0,55	0	1	0 0,93 0
9	1	0	0	1	0	0	0,26 0,79 0
	0	1	0	0	0,5	0,5	0,79 0,23 0
	0	0	3,8	0	0,5	3,3	0 0 0
10	1,08	0,35	0,12	0,7	0,03	0,04	0,7 0 0,23
	0,35	2,9	1,44	0,03	1,4	0,16	0 0 0,2
	0,12	1,44	1,36	0,04	0,16	1,44	0,23 0,2 0,34

La comparaison avec les tenseurs expérimentaux ne permet aucune conclusion certaine. La raie 3.407 cm^{-1} ou la bande 3.277 cm^{-1} pourraient représenter la fréquence symétrique de la molécule d'eau (10). Les raies 3.475 cm^{-1} , 3.537 cm^{-1} , la bande $3.400\text{-}3.540$ pourraient représenter sa fréquence antisymétrique. Par suite de la courte liaison hydrogène possédée par cette molécule, il est d'ailleurs probable que la molécule (10) a une structure dissymétrique et que la distinction entre fréquences antisymétrique et symétrique n'est qu'approximative.

Le tenseur d'intensité de la raie 3.407 cm^{-1} , égal à :

$$\begin{vmatrix} 0,4 & 0,4 & 0 \\ 0,4 & 1,24 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

est celui qui se rapproche le plus des tenseurs théoriques relatifs à la vibration symétrique de la molécule d'eau (10). L'angle des deux radicaux OH de cette molécule est, d'après Beevers et Hughes, égal à 97° . Les considérations précédentes relatives à une molécule d'eau dissymétrique montre qu'il est possible que, dans ces conditions, l'écart entre les deux fréquences de valence soit inférieur à 100 cm^{-1} .

S'il en est ainsi, il est vraisemblable que la raie 3.475 cm^{-1} est la raie antisymétrique relative à la molécule d'eau (10). La raie 3.537 cm^{-1} disparaît, en effet, presque complètement au-dessus de $+25^\circ\text{ C.}$, alors que la raie 3.407 cm^{-1} reste intense. D'autre part, sa fréquence ne varie pratiquement pas en fonction de la température, alors que celle des raies 3.407 et 3.475 cm^{-1} varie suivant la même loi.

Il est vraisemblable que la large bande $3.200\text{-}3.600\text{ cm}^{-1}$ est relative aux molécules d'eau (7) et (8) qui ont un entourage leur permettant plusieurs orientations.

Il est étonnant de ne pas trouver un tenseur correspondant à la raie symétrique correspondant à la molécule d'eau (9). Cette molécule est, en effet, la plus « libre » du cristal et on doit s'attendre à observer 2 raies fines pour ses vibrations de valence. Peut-être, peut-on lui attribuer la raie 3.537 cm^{-1} . L'orientation indiquée par Beevers et Hughes serait alors

incorrecte ; il serait nécessaire, pour rendre compte (en première approximation) du tenseur expérimentalement observé, que la normale au plan de la molécule d'eau (9) soit sensiblement parallèle à OX. Aucun empêchement stérique ne s'oppose à cette orientation.

Finalement, on constate que la structure du sel de Seignette est trop complexe pour qu'une attribution certaine des fréquences expérimentales puisse être faite. Il faut espérer que la diffraction des neutrons permettra l'orientation certaine des molécules d'eau ; on pourra alors essayer d'interpréter les variations remarquables du spectre en fonction de la température.

CHAPITRE VII

DONNÉES SUR LES PHOSPHATES MONOPOTASSIQUE ET MONOAMMONIQUE

1) Structure de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$.

L'étude aux rayons X de ce cristal a été effectuée par West (24). Les résultats de son travail sont les suivants :

Le groupe infini auquel le phosphate monopotassique appartient est Vd ; il est isomorphe du groupe fini $Vd = S_4u$. Rappelons que les éléments de la symétrie de ce groupe fini sont :

Un axe quaternaire de seconde espèce.

Deux axes binaires perpendiculaires situés dans le plan perpendiculaire à l'axe quaternaire. Il en résulte l'existence de deux plans de symétrie passant par l'axe quaternaire et les bissectrices des deux axes précédents.

Les axes cristallographiques sont OZ (axe quaternaire), OX et OY (parallèles aux axes binaires).

Si on appelle a , b , c , les paramètres de la maille élémentaire telle que West la décrit, les translations primitives sont a , b , $\frac{a+b+c}{2}$. Il est donc possible de choisir une plus petite maille de volume deux fois plus faible.

Les paramètres de la maille ont les valeurs $a = b = 7,43 \text{ \AA}$, $c = 6,97 \text{ \AA}$. Il en résulte qu'il existe 4 molécules $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ par maille; la plus petite maille possible contient donc 2 molécules de phosphate de potassium.

Il n'existe que deux ensembles de coordonnées fournissant 4 atomes par mailles. Ce sont :

$$\begin{aligned} (1) \quad & (000) \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right) \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4}\right) \\ (2) \quad & \left(00 \ \frac{1}{2}\right) \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right) \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}\right). \end{aligned}$$

West attribue l'ensemble (1) à P, l'ensemble (2) à K; cette attribution revient simplement à fixer le choix de l'origine de la maille élémentaire.

Les différents atomes d'oxygène (au nombre de 16) occupent

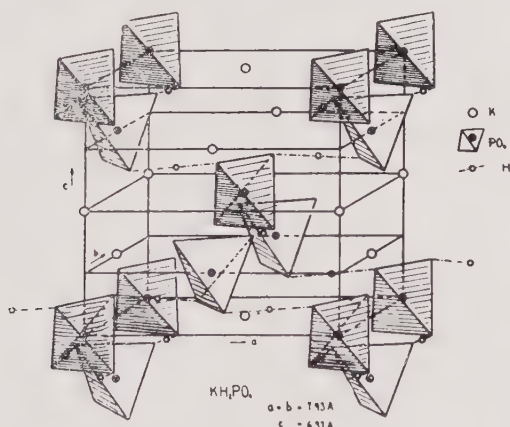


FIG. 20. — Structure de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ (extrait de Slater (25)).

une position générale. Les coordonnées des différents atomes sont données par :

$$\begin{aligned} & (xyz) \ (y\bar{x}\bar{z}) \ (\bar{x}y\bar{z}) \ (\bar{y}x\bar{z}) \ \left(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{4} - z\right) \ \left(\frac{1}{2} - y, \bar{x}, z + \frac{1}{4}\right) \\ & \left(x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{4} - z\right) \ \left(y + \frac{1}{2}, x, z + \frac{1}{4}\right) \text{ et 8 autres groupes de} \end{aligned}$$

coordonnées obtenues en faisant subir aux précédents les translations $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$.

West indique que $\frac{x}{a} = 0,0806$ $\frac{y}{a} = 0,144$ $\frac{z}{c} = 0,139$.

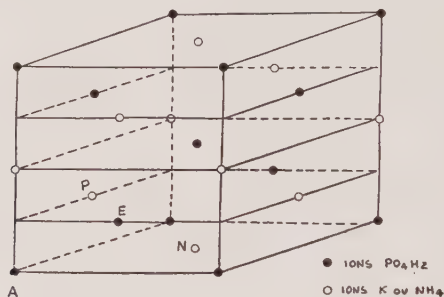


FIG. 21. — Maille de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ou $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$.

Les schémas ci-contre nous montrent clairement que tous les ions se déduisent par translation des 2 ions K situés en P et N, et des deux ions phosphates situés en A et E (fig. 21).

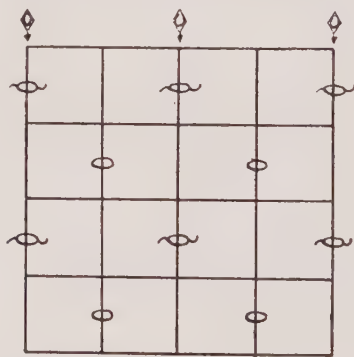


FIG. 22. — Projection sur le plan (010) de quelques éléments de symétrie.

Le motif cristallin est donc constitué par N, P, A, E. La fig. 22 montre qu'ils sont deux à deux symétriques par rapport à l'axe binaire $(0 \ 1 \ 0)$ passant par le point :

$$\left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right).$$

Étude du groupement PO_4 .

Envisageons, par exemple, le groupement PO_4 ayant son centre en A, origine des axes de coordonnées. Les 4 atomes d'oxygène $\text{O}_1 \text{O}_2 \text{O}_3 \text{O}_4$ qui entourent l'atome de phosphate situé en A se projettent sur le plan x, y, en a, b, c, d; ces 4 points constituent un carré; le côté ab fait avec l'axe Ay un angle de 18° .

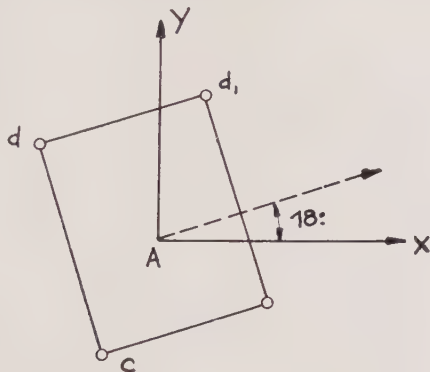


FIG. 23. — Projection du groupement PO_4 sur le plan xoy.

Les dimensions du système sont :

$$\text{PO}_1 = \text{PO}_2 = \text{PO}_3 = \text{PO}_4 = 1,56 \text{ \AA}.$$

$$\text{O}_1 \text{O}_3 = 2,46 \text{ \AA}.$$

$$\text{O}_1 \text{O}_2 = 2,60 \text{ \AA}.$$

Le groupement PO_4 envisagé isolément possède la symétrie S_4 (axe quaternaire + axes binaires perpendiculaires). Lorsqu'on tient compte de sa position dans le cristal, le seul élément de symétrie qui subsiste est l'axe quaternaire de seconde espèce. La symétrie du groupement PO_4 est abaissée et représentée par le symbole S_4 .

Il convient de signaler que West indique qu'une très légère modification de coordonnées des atomes d'oxygène suffit à rendre le groupement PO_4 tétraédrique; la précision de ses mesures est insuffisante pour lui permettre d'affirmer avec certitude que le groupement PO_4 est déformé.

Position des atomes d'hydrogène.

Si on admet, comme le fait West, que le cristal possède la symétrie S_4u , il est nécessaire que les 8 atomes d'hydrogène qui se trouvent dans la maille élémentaire soient placés sur des axes binaires. On a à choisir entre les deux ensembles :

$$(1) \quad \pm(00\ u), \pm\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}-u\right), \pm\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u\right), \pm\left(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}-u\right)$$

$$(2) \quad \left(\frac{1}{4}, u, \frac{1}{8}\right), \quad \left(u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}\right), \quad \left(\frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}\right), \quad \left(\bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}\right)$$

dans chaque cas, il faut ajouter les 4 groupes obtenus en ajoutant $\frac{1}{2}$ à toutes les coordonnées des groupes précédents.

West choisit l'hypothèse (1) comme étant la plus logique, et fait $u = 0,145$. Cela revient à placer les atomes d'hydrogène au milieu d'une droite joignant 2 atomes d'oxygène de deux groupements PO_4 voisins. Il apparaît ainsi des liaisons hydrogènes ; la distance O-H-O est de $2,54 \text{ \AA}$ à 20°C ; c'est une des plus faibles que l'on connaisse.

Pour interpréter les propriétés diélectriques de ce corps, Slater (25) a supposé que la symétrie du cristal est abaissée. Les atomes d'hydrogène resteraient bien sur les droites O-O précédentes, mais ils se trouveraient plus près d'un atome d'oxygène que de l'autre, de telle sorte que la maille serait constituée par des ions PO_4H_2 . A température ordinaire, les ions PO_4H_2 possèdent 6 orientations possibles. Certains ions possèdent, lorsqu'on les envisage isolément, un axe binaire vertical, d'autres un axe binaire horizontal. Lorsqu'on les place dans la maille élémentaire, on constate que l'axe binaire vertical subsiste, donnant à l'ion la symétrie C_2 ; les axes binaires horizontaux disparaissent ; l'ion ne possède plus alors aucun élément de symétrie.

D'autre part, Slater suppose que, en raison de l'agitation thermique, les ions peuvent passer d'une configuration à une

autre ; les atomes d'hydrogène se déplaçant sur la droite O-H-O.

Finalement, 3 cas peuvent se présenter :

1° Il existe des groupements PO_4 possédant la symétrie S_4 liés entre eux par des atomes d'hydrogène situés sur des axes binaires.

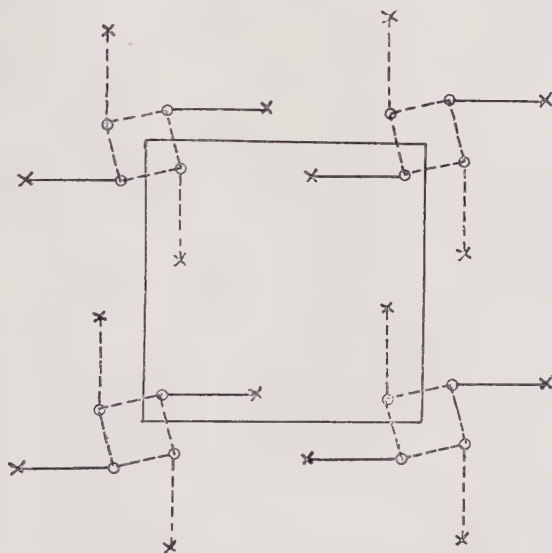


FIG. 24. — Projection sur le plan (001) des liaisons hydrogènes situées dans le plan (00 c/8) — traits pleins — et le plan (00 c/8) — pointillés — O, X atomes d'oxygène.

2° Il existe des ions PO_4H_2 . Les 4 liaisons aboutissant à l'atome de phosphore sont équivalentes ; l'abaissement de symétrie provient uniquement des masses en présence. On a un effet analogue à un effet d'isotopie. Les ions ont une symétrie très voisine de S_4 .

3° Les 4 liaisons aboutissant à l'atome de phosphore ne sont pas équivalentes. Les ions PO_4H_2 possèdent au maximum la symétrie C_2 .

2) Structure de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$.

Ce cristal est isomorphe du précédent ; les dimensions de sa maille élémentaire sont $a = b = 7,51 \text{ \AA}$, $c = 7,53 \text{ \AA}$.

L'étude détaillée de la structure du cristal n'a pas été faite. Nous admettrons que les groupements PO_4 ont les mêmes dimensions que dans $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, ce qui conduit à des liaisons hydrogènes de $2.56 \text{ \AA}$ à 20°C .

3) Points de transition de ces cristaux.

a) $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ à -150°C devient ferroélectrique. L'hypothèse de Slater permet d'interpréter les faits : les dipôles portés par les ions PO_4H_2 s'orientent de préférence dans la direction de l'axe quaternaire aux très basses températures ; l'agitation thermique fait passer le cristal de l'ordre au désordre, à -150°C .

Ubbelohde (36), a montré qu'au-dessous de -150°C , il apparaît dans le cristal des domaines monocliniques, dont les axes binaires sont dirigés suivant OZ. C'est vraisemblablement la raison pour laquelle le cristal devient opalescent, ce qui rend très difficile l'obtention de son spectre Raman.

b) Le dérivé deutéré correspondant, $\text{PO}_4\text{D}_2\text{K}$, possède un point de transition analogue à -60°C .

c) A -120°C , $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$ subit une transformation du 1^{er} ordre : un monocristal se transforme, irréversiblement, en une poudre cristalline. Pour interpréter cette transformation Merz (26), a supposé qu'à température ordinaire NH_4 est animé d'un mouvement de rotation. Cette rotation cesserait à -120°C .

i) Constantes élastiques de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ et $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$.

Le groupe fini de symétrie possédé par ces cristaux conduit à écrire les relations entre efforts et déformation sous la forme (1) :

(1) Les notations utilisées sont celles employées par Cady-Piezoelectricity.

$$\begin{aligned}
 -X_x &= c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z \\
 -Y_y &= c_{12} x_x + c_{11} y_y + c_{13} z_z \\
 -Z_z &= c_{13} x_x + c_{13} y_y + c_{33} z_z \\
 -Y_z &= + c_{44} y_z \\
 -Z_x &= + c_{44} z_x \\
 -X_y &= + c_{66} x_y \\
 -x_x &= S_{11} X_x + S_{12} X_y + S_{13} Z_z \\
 -y_y &= S_{12} X_x + S_{11} Y_y + S_{13} Z_z \\
 -z_z &= S_{13} X_x + S_{13} Y_y + S_{33} Z_z \\
 -y_z &= - S_{44} Y_z \\
 -z_x &= + S_{44} Z_x \\
 -x_y &= + S_{66} X_y.
 \end{aligned}$$

Il est bien entendu que ces cristaux étant piézoélectriques, il est nécessaire de préciser l'état électrique dans lequel ils se trouvent (27). Les conditions qui nous intéressent sont celles où le vecteur induction est nul.

Les constantes et compliances élastiques ont été déterminées par Zwicker (28) par diffraction de la lumière par les ultrasons. Les résultats qu'il obtient sont les suivants :

Cas de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= (61,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} & S_{11} &= (2,00 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \\
 C_{12} &= (7,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-10} & S_{12} &= (0,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \\
 C_{13} &= (19,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} & S_{13} &= (1,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-12} \\
 C_{33} &= (32,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} & S_{33} &= (4,57 \pm 0,5) \cdot 10^{-12} \\
 C_{44} &= (8,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-10} & S_{44} &= (11,7 \pm 0,35) \cdot 10^{-12} \\
 C_{66} &= (5,92 \pm 0,06) \cdot 10^{-10} & S_{66} &= (18,5 \pm 0,75) \cdot 10^{-12} \\
 \text{coefficient de compressibilité } \chi &= (3,79 \pm 0,05) \cdot 10^{-12} \\
 \chi &= 2 S_{11} + 2 S_{21} + 4 S_{13} + S_{33}
 \end{aligned}$$

Cas de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$:

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= (1,53 \pm 0,05) \cdot 10^{-12} & S_{33} &= (1,96 \pm 0,05) \cdot 10^{-12} \\
 S_{12} &= (0,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-12} & S_{44} &= (7,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-12} \\
 S_{13} &= (0,38 \pm 0,05) \cdot 10^{-12} & S_{66} &= (16,8 \pm 0,04) \cdot 10^{-12} \\
 \chi &= (3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}.
 \end{aligned}$$

CHAPITRE VIII

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DU PHOSPHATE DE POTASSIUM

Nous avons examiné, en lumière polarisée, un monocristal parallélipédique dont les arêtes étaient parallèles aux 3 axes cristallographiques ox , oy , oz . Dans le tableau-ci-dessous, nous avons indiqué les fréquences observées, les facteurs de dépolarisation obtenus en lumière naturelle incidente ; nous avons également ajouté, pour chaque type de vibration possible, les facteurs de dépolarisation qu'on doit théoriquement observer. Nous établirons plus loin ces résultats théoriques.

FRÉQUENCE EN cm^{-1}	INTENSITÉ ET CARACTÉ- RISTIQUES	FACTEURS DE DÉPOLARISATION			TYPE
		LUMIÈRE INCIDENTE $\perp$ OZ	$\perp$ OZ	// OZ	
		LUMIÈRE DIFFUSÉE // OZ	$\perp$ OZ	// OZ	
		0	0	0	A_1
		0	0/0	0	B_1
		∞	∞	0	B_2
		1 valeur finie	∞	0	B
		1	1	∞	E
95	F étroite	$\neq 1$	$\neq 1$	∞	E
118	f étroite	?	$\neq 1$	∞	E
360 ± 10	m diffus	0,2	0	0	A_1
393	F étroite	1,6	∞	0	B
439 ± 15	ff diffus	0	∞	0	B
531	f étroite	1	$\neq 1$	∞	E
530 ± 20	ff diffus	0	invisible	invisible	?
569	ff large	invisible	$\neq 1$	invisible	?
911	FF large	0,44	0,1	0,1	A

Les cristaux de phosphate de potassium fournissent d'assez mauvais clichés, par suite du fond continu, dû vraisemblablement à la fluorescence, qui accompagne le spectre Raman.

Nous avons fait de longues poses, de l'ordre de 8 jours, afin d'essayer de mettre en évidence la fréquence due à O-H. Afin

d'éliminer au maximum la lumière parasite, nous avons utilisé la méthode des écrans complémentaires : sur le faisceau incident nous avons placé une cuve de 2 cm. d'épaisseur contenant 1 solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone à 5 gr./litre + quelques gouttes de nitrobenzène pour absorber le triplet 3.600 Å du mercure ; sur le faisceau diffusé, un écran Wratten absorbant toutes les longueurs d'onde inférieures à 4.200 Å. Dans ces conditions, la seule raie excitatrice est la raie 4.047 Å. Nous avons observé une très faible bande $2.425 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$.

La raie 911 cm^{-1} présentant des anomalies de polarisation, nous avons modifié la longueur d'éclairement du cristal ; nous lui avons donné les valeurs suivantes : 1 mm., 5 mm., 20 mm. Nous avons retrouvé, aux erreurs de mesures près, les mêmes valeurs anormales.

CHAPITRE IX

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DU PHOSPHATE LOURD DE POTASSIUM ($\text{PO}_4\text{D}_2\text{K}$)

Le cristal (1) n'a été étudié qu'en lumière naturelle. L'expérience montre, en effet, que la plupart des fréquences observées sont voisines de celles de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ et que, pour des orientations identiques des deux cristaux, elles possèdent, dans les deux cas, des intensités analogues. On peut établir le tableau de filiation suivant entre les fréquences de $\text{PO}_4\text{D}_2\text{K}$ et $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$:

Type :	Ê	Ê	A ₁	B	B	E	?	A ₁		?	?
Fréquences de $\text{PO}_4\text{D}_2\text{K}$ en cm^{-1} ...	95	118	360 ± 10	393	459 ± 15	531	569	911		2.425 ± 100	?
Fréquences de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ en cm^{-1} ...	92	?	355 ± 10	380	455 ± 15	508	538	885	967	1.760 ± 30	1.960 ± 20

(1) Ce cristal m'a été prêté par les chercheurs du laboratoire du professeur Scherrer, à Zurich. Je leur exprime tous mes remerciements.

Les raies de grande fréquence (1.760 et 1.950 cm^{-1}) sont très faibles. Nous avons réussi à obtenir la raie 1.950 cm^{-1} excitée à la fois par les raies du mercure 4.047 et 4.358 Å , ce qui établit son existence de façon indubitable. Il ne peut en être de même pour la raie 1.760 cm^{-1} , puisque cette fréquence, excitée par 4.047 Å , tombe au voisinage de la raie 4.358 Å . Signalons également que ces deux fréquences sont inobservables lorsque l'axe quaternaire du cristal est perpendiculaire aux faisceaux incidents et diffusés.

La raie 967 cm^{-1} relative à $\text{PO}_4\text{D}_2\text{K}$ semble correspondre à la raie totale symétrique de l'ion PO_4H_2 qui se trouve en faibles proportions dans le composé deutéré. Il est extrêmement curieux de ne pas retrouver une fréquence voisine de 911 cm^{-1} . Pour élucider ce point, il serait nécessaire de posséder toute une gamme de cristaux contenant les ions PO_4H_2 et PO_4D_2 en proportions déterminées.

CHAPITRE X

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DU PHOSPHATE D'AMMONIUM

Le phosphate d'ammonium, par opposition avec $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, donne très peu de fond continu ; c'est la raison qui nous a conduit à multiplier les observations sur ce cristal, plutôt que sur $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$.

- 1) **Étude, à température ordinaire, d'un monocrystal, de $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$ taillé suivant les axes cristallographiques OX, OY, OZ.**

Nous avons consigné, dans un tableau semblable au précédent, les résultats de l'étude du cristal en lumière polarisée, la lumière incidente étant naturelle.

Sur les clichés très posés, on constate en outre, que la raie

927 cm^{-1} est reliée à la bande $1.140 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ par une bande faible, dont le facteur de dépolarisation est constamment nul.

FRÉQUENCE EN cm^{-1}	INTENSITÉ ET CARACTÉ- RISTIQUES	FACTEURS DE DÉPOLARISATION				TYPE
		LUMIÈRE INCIDENTE LUMIÈRE DIFFUSÉE	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	// OZ	
			// OZ	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	
		0		0	0	A ₁
		0		0/0	0	B ₁
		∞		∞	0	B ₂
		Valeur finie		∞	0	B
		1		1	∞	E
68	F étroite	1		1	∞	E
97	f étroite	1		1	∞	E
126	f étroite	1		1	∞	E
176	m étroite	?		?	valeur finie ou 0	E
175 $\pm$ 13	F large	1		0,98	∞	E
280 $\pm$ 50	très diffuse	environ 1		environ 1	∞	E
342 $\pm$ 10	m large	0,2		0	0	A
398	F étroite	5,5		∞	0	B
477	m nettement limitée du côté des grandes lon- gueurs d'onde, dé- gradé du côté des courtes longueurs d'onde ; lar- geur 20 cm^{-1}	0,3		∞	0	B
537	m étroite	1		0,9	∞	E
550 $\pm$ 20	f très diffuse	0		invisible	environ 1	?
569	f large	invisible		0,95	invisible	?
927	Ff large	0,43		0,24	0	A ₁
1.140 $\pm$ 40	f très diffuse	?		1,1	?	E
1.400	f	0		?	invisible	B ?
1.661	F	0		0	0	A ₁
1.696	f	∞		∞	0	B ₂
2.400 $\pm$ 100	f	0		invisible	0	?
2.700 $\pm$ 40	f	0		invisible	0	?
3.090 $\pm$ 50	f	∞ ?		∞ ?	0,2	B
3.170 $\pm$ 150	F	0		0	0,27	A
3.230 $\pm$ 70	F	1 ?		1 ?	∞	E

FRÉQUENCES EN cm^{-1}	FACTEURS DE DÉPOLARISATION EN LUMIÈRE INCIDENTS POLARISÉS							TYPES
	FAISCEAU INCIDENT	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	// OZ	// OZ	
	CHAMP ÉLECTRIQUE INCIDENT	$\perp \Delta$	// Δ	$\perp \Delta$	// Δ	$\perp \Delta$	// Δ	
	$\Delta = \text{FAISCEAU DIF-FUSÉ}$	// OZ	// OZ	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	$\perp$ OZ	
		0 ∞ 0 $\frac{b^2}{a^2}$ inv.	inv. inv. inv. inv. 1	0 inv. inv. inv. ∞	inv. ∞ inv. $\infty = \frac{b^2}{0}$ 0	0 inv. 0 $0 = \frac{0}{a^2}$ ∞	inv. 0 inv. $0 = \frac{0}{b^2}$ ∞	A_1 B_2 B_1 E
68		inv.	# 1	∞	0	∞	∞	E
97		inv.	# 1	∞	0	∞	∞	E
126		inv.	# 1	∞	0	∞	∞	E
175 ± 13		inv.	# 1	∞	0	∞	∞	E
176		0	?	inv. ou ∞	inv. ou 0	0 ou valeur finie	0 ou valeur finie	$B_1^1 +$ (B_2 ?)
280 ± 50		inv.	# 1	∞	0	∞		E
342 ± 10		0,2	inv.	0	inv.	0	0	A
398		2,2	inv.	inv.	∞	0	0	B
477		0,3	inv.	inv.	inv.	0	0	B
537		inv.	1?	∞	0	∞	∞	E
550 ± 20		0	0	inv.	inv.	∞ ?	1?	?
569		inv.	inv.	∞	0	inv.	inv.	?
927		0,38	# 1	0	# 1	0	0	(A)
1.100 ± 40		inv.	1	∞	0	?	∞	E
1.400		0	inv.	inv.	∞	?	0	B
1.661		0	inv.	0	?	?	# 1	A
1.696		?	inv.	inv.	∞	0	0	B

Nous avons vérifié que les axes ox et oy jouent exactement le même rôle. Les mesures indiquées plus haut sont la moyenne de 3 séries de clichés : une où les axes ox et oy n'avaient pas été différenciés, deux où les axes ox et oy ont été repérés.

On constate que le type de certaines fréquences, telles que

176 cm⁻¹, est assez mal déterminé. D'autre part, des anomalies de polarisation apparaissent. Il nous a donc semblé nécessaire de préciser les résultats obtenus en utilisant, comme lumière excitatrice, de la lumière polarisée.

A cet effet, nous avons interposé sur le trajet de la lumière incidente un polaroid (Polaroid n° 310 des Laboratory J. Filters). Très transparent pour la raie 4.358 Å. du mercure, ce polaroid possède malheureusement une absorption notable pour la raie 4.047 Å. Nous n'avons donc pu étudier les raies de grande fréquence du spectre.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau de la page 562.

Les résultats obtenus permettent d'attribuer à la raie totale symétrique le tenseur d'intensité suivant :

	E_x	E_y	E_z
M_x	11	4	1
M_y	4	11	1
M_z	1	1	57

2) Étude, à température ordinaire, d'un monocrystal de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ taillé suivant les axes $\text{OX}_1, \text{OY}_1, \text{OZ}$, OX_1 et OY_1 étant les bissectrices de XOY .

Les résultats expérimentaux obtenus, ainsi que la valeur théorique des facteurs de dépolarisation que nous obtiendrons plus loin, sont indiqués dans le tableau de la page 564.

Compte tenu des erreurs de taille possibles, qui sont pour les axes OX_1 et OY_1 , de l'ordre de 5°, on peut considérer que la concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs prévues est bonne.

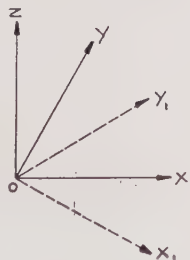


FIG. 25. — Position des axes, $\text{OX}_1, \text{OY}_1, \text{OZ}$ par rapport aux axes $\text{OX}, \text{Y}, \text{Z}$. (OX_1 et OY_1 sont les bissectrices de OX et OY).

FRÉQUENCES EN cm^{-1}	TYPES	(LUMIÈRE INCIDENTE NATURELLE) FACTEURS DE DÉPOLARISATION					
		LUMIÈRE INCI- DENTE // OY LUMIÈRE DIFFUSÉE // OZ	// OY ₁ // OZ	// OY // OX	// OY ₁ // OX ₁	// OZ // OX	// OZ // OX ₁
	A ₁	$\frac{0}{a^2}=0$	$\frac{0}{a^2}=0$	$\frac{0}{b^2}=0$	$\frac{0}{b^2}=0$	$\frac{0}{a^2}=0$	$\frac{0}{a^2}=0$
	B ₁	$\frac{0}{a^2}=0$	$\frac{a^2}{0}=\infty$	$\frac{0}{0}=\infty$	$\frac{a^2}{0}=\infty$	$\frac{0}{a^2}=0$	$\frac{0}{a^2}=0$
	B ₂	$\frac{b^2}{0}=\infty$	$\frac{0}{b^2}=0$	$\frac{b^2}{0}=\infty$	$\frac{0}{a^2}=0$	$\frac{0}{b^2}=0$	$\frac{0}{b^2}=0$
	B	$\frac{b^2}{a^2}$	$\frac{a^2}{b^2}$	$\frac{b^2}{0}=\infty$	$\frac{a^2}{0}=\infty$	$\frac{0}{a^2+b^2}=0$	$\frac{0}{a^2+b^2}=0$
	E	$\frac{a^2+b^2}{a^2+b^2}=1$	$\frac{a^2+b^2}{a^2+b^2}=1$	$\frac{a^2+b^2}{a^2+b^2}=1$	$\frac{a^2+b^2}{a^2+b^2}=1$	$\frac{a^2+b^2}{a^2+b^2}=\infty$	$\frac{a^2+b^2}{a^2+b^2}=\infty$
342	A	0,20	0,15	0	0	0	0
398	B	2,2	$0,67=\frac{1}{1,5}$	∞	invisible	0	0
463	B	0,57	$1,84=\frac{1}{0,54}$	$\frac{f}{0}=\infty$	$\frac{F}{0}=\infty$	0	0
537	E	0,9	1	0,96	0,9	∞	∞
927	A	0,43	0,5	0,24	0	0	0

3) Étude, en fonction de la température, d'un monocrystal de $\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$.

Nous avons étudié un monocrystal de phosphate d'ammonium taillé suivant ses axes OX, OY, OZ à -35°C , et -90°C . La seule orientation examinée a été celle où l'axe OZ est perpendiculaire au plan formé par les rayons incidents et diffusés.

A -35°C , le spectre est identique à celui qu'on observe à température ordinaire.

A -90°C , on constate deux différences :

1° La bande de $280 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ devient étroite ; son intensité augmente. Cela montre qu'elle représente vraisemblablement une bande de combinaison ou une harmonique.

5° La raie qui, à 20° C, est à 569 cm⁻¹ possède à — 90° C, une fréquence de 588 cm⁻¹, sa largeur est sensiblement la même qu'à température ordinaire.

Toutes les autres fréquences ne subissent aucun changement. Les raies, en particulier la raie totale symétrique 927 cm⁻¹, deviennent en général plus étroites. Les bandes dues à l'ion NH₄⁺ se rétrécissent, mais gardent une assez grande largeur.

Nous avons également étudié un cristal, orienté comme précédemment, en lumière polarisée. Cela nous a permis de constater que le facteur de dépolarisation anormal de la raie totale symétrique 927 cm⁻¹ est sensiblement le même à — 90° C, qu'à + 20° C.

CHAPITRE XI

ÉTUDE DES FRÉQUENCES DE VALENCE DUES A O-H ET O-D DANS LES PHOSPHATES ÉTUDIÉS

Le tableau ci-contre résume les résultats obtenus :

PO ₄ H ₂ K	2.425 ± 200 cm ⁻¹	?
PO ₄ H ₂	2.400 ± 100 cm ⁻¹	2.700 ± 100 cm ⁻¹
PO ₄ D ₂ K	1.760 ± 30 cm ⁻¹	1.950 ± 20 cm ⁻¹ .

Dans une note récente, Landsberg (39) signale pour PO₄ H₂ K les fréquences 2.500 et 2.800 cm⁻¹; ces bandes étant très faibles et très diffuses, leur centre est déterminé avec une très mauvaise précision; cela explique le désaccord apparent entre ces résultats et les nôtres.

Chaque ion phosphate possédant deux groupements OH (ou OD), on pourrait supposer que les bandes observées proviennent d'un couplage. Leur écart est à notre avis trop grand pour que l'hypothèse puisse être retenue.

On peut alors penser que les deux bandes observées pour chaque cristal sont la conséquence d'un phénomène de résonance protonique. Une difficulté subsiste : s'il en était ainsi,

les deux bandes devraient avoir la même intensité ; or, la bande 2.700 cm^{-1} de $\text{PO}_4\text{ H}_2\text{ (HIN}_4\text{)}$ est nettement moins intense que la bande 2.400 cm^{-1} .

Les facteurs de dépolarisation obtenus pour $\text{PO}_4\text{ H}_2\text{ H}_4$ conduisent, pour chacune des raies observées, au tableau d'intensité :

$$\begin{vmatrix} X & 0 & 0 \\ 0 & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Ce résultat peut s'interpréter. Supposons que chaque liaison O-H possède un tenseur dérivé des polarisabilités correspondant à un ellipsoïde de révolution autour de la direction de la liaison. Pour les liaisons sensiblement parallèles à OX, ce tenseur s'écrit :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

avec sûrement $a \gg b$.

Pour les liaisons sensiblement parallèles à OY, le tenseur, toujours rapporté aux axes OYYZ, s'écrit :

$$\begin{vmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

Si on admet qu'il y a désordre complet dans les cristaux étudiés, il existe autant de liaisons O-H dirigées suivant OX que OY. Il en résulte un tableau des intensités qui, à un facteur constant près, est représenté par :

$$\begin{vmatrix} a^2 + b^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 + b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2b^2 \end{vmatrix}$$

Il suffit de faire $b = 0$ pour obtenir le tableau expérimental.

Il résulte de cette étude une conséquence importante : les fréquences observées pour $\text{PO}_4\text{ H}_2\text{ K}$ et $\text{PO}_4\text{ H}_2\text{ NH}_4$ sont à peu près les mêmes ; elles sont dans le rapport $\sqrt{2}$ avec celles obtenues pour $\text{PO}_4\text{ D}_2\text{ K}$ ($1.770\sqrt{2} = 2.500$, $1.950\sqrt{2} = 2.760$).

Autrement dit, les constantes de liaison sont sensiblement les mêmes pour tous ces cristaux. Cela signifie que la courbure de la courbe qui donne l'énergie potentielle des oscillateurs $\text{O-H}\dots\text{O}$ et $\text{O-D}\dots\text{O}$ est la même au voisinage de la position d'équilibre ; c'est une présomption pour que les énergies des liaisons soient les mêmes.

On serait donc conduit, si les idées de Slater sur la ferro-électricité de ces cristaux étaient correctes (25) à trouver la même température de transition pour ces trois corps. Le point de Curie de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ est -150°C ; celui de $\text{PO}_4\text{D}_2\text{K}$ est -60°C .

CHAPITRE XII

INTERPRÉTATION DES AUTRES FRÉQUENCES INTERNES

DE $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ET $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$

ATTRIBUABLES A L'ION PHOSPHATE

1) Généralités.

Nous avons vu que la position des atomes d'hydrogène n'est pas fixée avec certitude. Il en résulte qu'on a le choix entre deux possibilités :

a) attribuer à l'ion phosphate la symétrie quaternaire, et le représenter par la formule PX_4 ;

b) lui attribuer la symétrie binaire, et le représenter par une formule du type PX_2Y_2 avec $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{OH}$.

Nous allons montrer que l'hypothèse d'un groupement PX_4 possédant la symétrie S_4 rend compte des faits expérimentaux, compte non tenu de certaines bandes « anormales » que nous examinerons plus loin.

2) Fréquences de PX_4 supposé tétraédrique.

L'ion PX_4 , à symétrie tétraédrique, possède quatre fréquences de vibration, comme l'indique le tableau suivant ⁽¹⁾ :

(1) Les notations utilisées sont celles employées par J.-P. MATHIEU : *Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*, Paris, 1946.

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE			DEGRÉS DE LIBERTÉ		MOUVEMENTS FINIS	NOMBRE DE FRÉQUENCES DISTINCTES	TYPES
C_{2^2}	C_3	σ	$1T_d$	$1C_3$		1	A_1
s	s	s	0	1			
s	s	a	0	0		0	A_2
s	d	—	0	1×2		1	E
t	t	(a)	0	1×3	R	0	F_1
t	t	(s)	1×3	2×3	T	2	F_2

Nous indiquerons également le tableau des caractères des types de fréquence qui apparaissent (voir Herzberg (29), p. 113).

	1	C_3	S_4	$C_2 = S_4^2$
A_1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1
E	+ 2	— 1	0	+ 2
F_2	+ 3	0	— 1	— 1

3) Fréquences de PX_4 ayant la symétrie S_4 .

SYMÉTRIE DES MOUVEMENTS	DEGRÉS DE LIBERTÉ		MOUVEMENTS FINIS	NOMBRE DE FRÉQUENCES DISTINCTES	TYPES
S_4^2	1 C	1 S_4			
s	3	0	R_z	2	A
a	3	1	T_z	3	B
dc	3	1	$T \perp R \perp$	2	E

Le tableau des caractères de ces fréquences est :

	1	S_4	$S_4^2 = C_2$
A	+ 1	+ 1	+ 1
B	+ 1	— 1	+ 1
E	+ 2	0	— 2

On sait que le caractère d'une fréquence Td est la somme des caractères des fréquences en lesquelles elle se décompose lorsque la symétrie est abaissée. On voit immédiatement que l'on a le tableau de filiation suivant :

Symétrie T _d :	A ₁	E	F ₂
	↓	↓	↓
Symétrie S ₄ :	A	A + B	B + E.

4) Types des fréquences apparaissant dans la maille élémentaire.

Le motif cristallin contient 2 groupements PX₄, symétriques l'un de l'autre par rapport à un axe binaire parallèle à OY. Par couplage, chaque vibration de PX₄ donne naissance à deux fréquences, symétriques et antisymétriques l'une de l'autre par rapport à cet axe, sauf lorsque la fréquence PX₄ est dégénérée (le mouvement n'est alors plus décomposable).

On a donc :

$$\begin{aligned} A &\rightarrow A_1 + A_2 \\ B &\rightarrow B_1 + B_2 \\ E &\rightarrow E + E. \end{aligned}$$

5) Forme des tenseurs dérivés de polarisabilité des groupements PX₄ à symétrie S₄.

1° *Cas des vibrations de type E.* — La forme du tenseur dérivé des polarisabilités est [I] q' + [II] q'' où q' et q'' représentent les coordonnées normales du mouvement.

Soient OXYZ des axes fixes qui sont parallèles aux axes cristallographiques : Oxyz des axes mobiles, liés au groupement PX₄, qui coïncident avec OXYZ lorsque PX₄ est au repos.

Par rapport à Oxyz, la forme la plus générale des 2 tenseurs dérivés est :

$$[I] = \begin{vmatrix} \varepsilon'_{xx} & \varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{xz} \\ \varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{yy} & \varepsilon'_{yz} \\ \varepsilon'_{xz} & \varepsilon'_{yz} & \varepsilon'_{zz} \end{vmatrix} \text{ et } [II] = \begin{vmatrix} \varepsilon''_{xx} & \varepsilon''_{xy} & \varepsilon''_{xz} \\ \varepsilon''_{xy} & \varepsilon''_{yy} & \varepsilon''_{yz} \\ \varepsilon''_{xz} & \varepsilon''_{yz} & \varepsilon''_{zz} \end{vmatrix}$$

Partons d'une position pour laquelle les deux systèmes d'axes coïncident, et effectuons une opération de symétrie autour de l'axe S_4 .

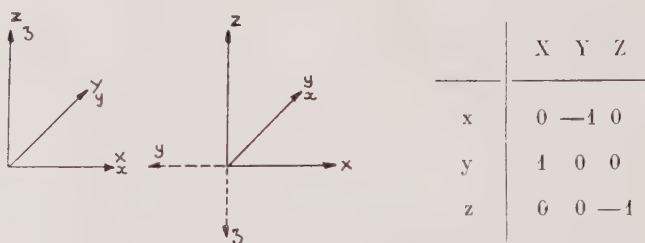


FIG. 26. — Orientation des axes Oxyz avant et après l'opération de symétrie.

Le tenseur dérivé des polarisabilités, rapporté aux axes OXYZ, peut s'obtenir de 2 façons différentes :

a) Faire subir aux tenseurs précédents un changement d'axes, en utilisant la formule usuelle de transformation :

$$A_{ij} = \varepsilon \varepsilon_{jis} \beta_{jil} a_{sl}.$$

Le tenseur (I) prend la forme :

$$[III] = \begin{vmatrix} \varepsilon'_{yy} & -\varepsilon'_{xy} & -\varepsilon'_{yz} \\ -\varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{xx} & \varepsilon'_{xz} \\ -\varepsilon'_{yz} & \varepsilon'_{xz} & \varepsilon'_{zz} \end{vmatrix}$$

Le tenseur (II) devient :

$$[IV] = \begin{vmatrix} \varepsilon''_{yy} & -\varepsilon''_{xy} & -\varepsilon''_{yz} \\ -\varepsilon''_{xy} & \varepsilon''_{xx} & \varepsilon''_{xz} \\ -\varepsilon''_{yz} & \varepsilon''_{xz} & \varepsilon''_{zz} \end{vmatrix}$$

b) Remplacer l'opération de symétrie par la transformation équivalente :

$$\begin{aligned} q' &\rightarrow q' \cos \beta + q'' \sin \beta \\ q'' &\rightarrow -q' \sin \beta + q'' \cos \beta \end{aligned}$$

ici $\beta = \frac{\pi}{2}$

et $q' \rightarrow q''$

$$q'' \rightarrow -q'.$$

Il en résulte la relation :

$$[\text{I}] \ q'' - [\text{II}] \ q' = [\text{III}] \ q' + [\text{IV}] \ q'$$

cela entraîne :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{yy} \ q' + \varepsilon''_{yy} \ q'' &= \varepsilon'_{xx} \ q'' - \varepsilon''_{xx} \ q' \\ \varepsilon'_{xx} \ q' + \varepsilon''_{yy} \ q'' &= \varepsilon'_{yy} \ q'' - \varepsilon''_{yy} \ q' \\ \varepsilon'_{zz} \ q' + \varepsilon''_{zz} \ q'' &= \varepsilon'_{zz} \ q'' - \varepsilon''_{zz} \ q' \\ -\varepsilon'_{xy} \ q' - \varepsilon''_{xy} \ q'' &= \varepsilon'_{xy} \ q'' - \varepsilon''_{xy} \ q' \\ -\varepsilon'_{yz} \ q' - \varepsilon''_{yz} \ q'' &= \varepsilon'_{xz} \ q'' - \varepsilon''_{xz} \ q' \\ \varepsilon'_{xz} \ q' + \varepsilon''_{xz} \ q'' &= \varepsilon'_{yz} \ q'' - \varepsilon''_{yz} \ q'. \end{aligned}$$

Du fait que q' et q'' sont des variables indépendantes, on trouve :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{xx} &= \varepsilon'_{yy} = \varepsilon'_{zz} = 0 \\ \varepsilon''_{xx} &= \varepsilon''_{yy} = \varepsilon''_{zz} = 0 \\ \varepsilon''_{xy} &= \varepsilon'_{yz} = b \quad \varepsilon''_{yz} = -\varepsilon'_{xz} = a. \end{aligned}$$

Les tenseurs I et II s'écrivent :

$$[\text{I}] = \begin{vmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a & b & 0 \end{vmatrix} \quad [\text{II}] = \begin{vmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & a \\ b & -a & 0 \end{vmatrix}$$

2° Cas des vibrations de type A et B.

Un raisonnement analogue montre que le tenseur dérivé des polarisabilités est pour une vibration de type A :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

pour une vibration de type B :

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

6) **Forme des tenseurs de polarisabilité et des tableaux d'intensité de la maille cristalline.**

a) *Type E.*

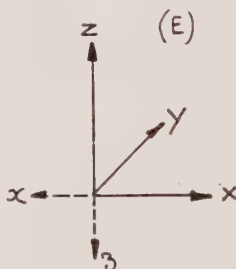
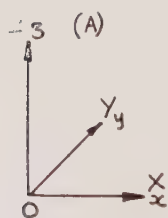
Il est impossible de séparer les mouvements des deux groupements PX_4 du motif cristallin en symétriques et antisymétriques. Les mouvements de ces deux groupements sont incohérents. Le tableau d'intensité de la maille cristalline est, à un facteur constant près, égal à celui d'un groupement PX_4 , soit :

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & (a^2 + b^2) \\ 0 & 0 & (a^2 + b^2) \\ (a^2 + b^2) & (a^2 + b^2) & 0 \end{vmatrix}$$

b) *Type A.*

Le tenseur dérivé des polarisabilités du groupement PX_4 passant par l'origine des coordonnées de la maille est, par rapport aux axes OX, Y, Z :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$



O	X	Y	Z
x	-1	0	0
y	0	1	0
z	0	0	-1

FIG. 27. — Position des Oxyz par rapport à OXYZ pour les 2 groupements passant par A et E.

Par rapport aux mêmes axes, celui du groupement PX_4 passant par S (voir fig. 27) s'obtient par une rotation du tenseur. précédent de 180° autour de OY, soit :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

Lorsque la vibration de la maille est symétrique par rapport à l'axe binaire (type A_1), le tenseur dérivé des polarisabilités de la maille est :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix} q^* + \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix} q = 2 \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix} q$$

Il en résulte un tableau d'intensité proportionnel à :

$$\begin{vmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & b^2 \end{vmatrix}$$

Lorsque la vibration de la maille est antisymétrique par rapport à l'axe binaire (type A_2), le tenseur dérivé est :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix} q - \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix} q = 0 \quad \begin{array}{l} \text{La vibration} \\ \text{est inactive.} \end{array}$$

c) Vibrations de type B.

Par rapport à OXYZ, le tenseur dérivé du groupement PX_4 passant par l'origine des coordonnées de la maille est :

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Le tenseur du second groupement PX_4 par rapport aux mêmes axes s'obtient comme précédemment. On trouve :

$$\begin{vmatrix} a & -b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Lorsque le mouvement de la maille est symétrique par rapport à l'axe binaire (type B_1) le tenseur des polarisabilités est :

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q + \begin{vmatrix} a & -b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q = 2 \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q$$

D'où un tableau d'intensité proportionnel à

$$\begin{vmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Lorsque la vibration de la maille est antisymétrique par rapport à l'axe binaire (type B_2), le tenseur dérivé des polarisabilités est :

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q + \begin{vmatrix} a & -b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q = 2 \begin{vmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q$$

D'où un tableau d'intensité proportionnel à

$$\begin{vmatrix} 0 & b^2 & 0 \\ b^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Lorsque le couplage est très faible, les deux raies de type B_1 et B_2 ont pratiquement la même fréquence, et le tableau d'intensité correspondant est de la forme :

$$\begin{vmatrix} a^2 & b^2 & 0 \\ b^2 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

7) Cas où les tenseurs ne sont plus rapportés aux axes cristallographiques OXYZ.

Le cristal étant uniaxe (l'axe OZ est l'axe optique), on peut, sans craindre le phénomène de double réfraction, utiliser un parallélépipède cristallin dont les arêtes sont parallèles à OX_1 , OY , OZ — OX_1 et OY_1 étant deux directions perpendiculaires entre elles et à la direction OZ.

Pour avoir les facteurs de dépolarisation, il est nécessaire de rapporter les tenseurs dérivés des polarisabilités à ces nouveaux axes.

On constate aisément que les tenseurs de type A_1 et E ne

changent pas de forme ; les facteurs de dépolarisation ne sont pas modifiés lorsqu'on remplace OX et OY par OX_1 et OY_1 .

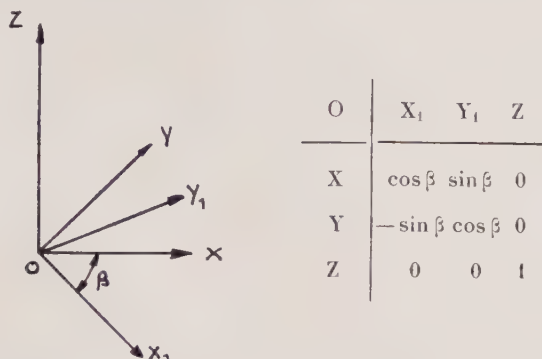


FIG. 28. — Orientation de OX_1Y_1Z par rapport à $OXYZ$.

Les tenseurs de type B_1 et B_2 deviennent :

$$\text{Type } B_1 \left| \begin{array}{ccc} \cos 2\beta & a & \sin 2\beta \\ \sin 2\beta & a & -\cos 2\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right| \text{ avec } \beta = \widehat{XOX_1}$$

$$\text{Type } B_2 \left| \begin{array}{ccc} -\sin 2\beta & b & \cos 2\beta \\ \cos 2\beta & b & \sin 2\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right|$$

En particulier, lorsque $\beta = \frac{\pi}{4}$ les tableaux d'intensité deviennent :

$$\text{Type } B_1 \left| \begin{array}{ccc} 0 & a^2 & 0 \\ a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right| \quad \text{Type } B_2 \left| \begin{array}{ccc} b^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right|$$

En l'absence de couplage, on a une raie de type B et son tableau d'intensité est :

$$\left| \begin{array}{ccc} b^2 & a^2 & 0 \\ a^2 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right|$$

On peut ainsi observer, par rapport aux axes OX_1 , Y_1 , Z , des facteurs de dépolarisation inverses de ceux qu'on observe pour $OXYZ$.]

8) Facteurs de dépolarisation pour les différents types de vibration de la maille cristalline.

Les facteurs de dépolarisation (en lumière incidente naturelle) qui découlent des tableaux d'intensité précédents sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

LUMIÈRE INCIDENTE	FACTEUR DE DÉPOLARISATION (LUMIÈRE INCIDENTE NATURELLE)					
	// OY	// OY ₁	// OY	// OY ₁	// OZ	// OZ
LUMIÈRE DIFFUSÉE	// OZ	// OZ	// OX	// OX ₁	// OX	// OX ₁
Type A ₁	$\frac{0}{a^2} = 0$	$\frac{0}{a^2} = 0$	$\frac{0}{b^2} = 0$	$\frac{0}{b^2} = 0$	$\frac{0}{a^2} = 0$	$\frac{0}{a^2} = 0$
» B ₁	$\frac{0}{a^2} = 0$	$\frac{a^2}{0} = \infty$	$\frac{0}{0}$	$\frac{a^2}{0} = \infty$	$\frac{0}{a^2} = 0$	$\frac{0}{a^2} = 0$
» B ₂	$\frac{b^2}{0} = \infty$	$\frac{0}{b^2} = 0$	$\frac{b^2}{0} = \infty$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{b^2} = 0$	$\frac{0}{b^2} = 0$
» B	$\frac{b^2}{a^2}$	$\frac{a^2}{b^2}$	$\frac{b^2}{0} = \infty$	$\frac{a^2}{0} = \infty$	$\frac{0}{a^2+b^2} = 0$	$\frac{0}{a^2+b^2} = 0$
» E	1	1	1	1	∞	∞

9) Fréquences expérimentales attribuables au groupement PX_4 .

On peut, à l'aide des fréquences du groupement PO_4 tétraédrique, établir le tableau de filiation suivant (voir page 626).

L'hypothèse d'un groupement PX_4 à symétrie S_4 rend compte des faits expérimentaux ; l'incertitude de West au sujet de la déformation de ce groupement sous l'influence du champ cristallin est donc levée.

PO ₄ TÉTRAÉ- DRIQUE FRÉQUENCES EN CM ⁻¹	TYPE	GROUPEMENT PX ₄ A SYMÉTRIE S ₄	COUPLAGE PAR RAPPORT A UN AXE BINAIRE	FRÉQUENCES EXPÉRIMENTALES DE PO ₄ H ₂ K	FRÉQUENCES EXPÉRIMENTALES DE PO ₄ H ₂ (NH ₄)	TYPE DES FRÉ- QUENCES EXPÉRI- MENTALES
419 E	E →	$\left\{ \begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \right\} \rightarrow$	$\left\{ \begin{matrix} A_1 + A_2 \text{ (inactif)} \\ B_1 + B_2 \end{matrix} \right\}$	360 ± 10 393	342 ± 10 398	A B
560	F ₂ →	$\left\{ \begin{matrix} B \\ E \end{matrix} \right\} \rightarrow$	$\left\{ \begin{matrix} B_1 + B_2 \\ E + E \end{matrix} \right\}$	459 ± 15 531	467 ± 10 537	B E
959	A ₁ →	A →	A ₁ + A ₂ (inactif)	911	927	A
1050	F ₂ →	$\left\{ \begin{matrix} B \\ E \end{matrix} \right\} \rightarrow$	$\left\{ \begin{matrix} B_1 + B_2 \\ E + E \end{matrix} \right\}$	? ?	? 1100 ± 50	E

10 Étude de spectre Raman de l'ion PO₄H₂ en solution.

Les premiers expérimentateurs, travaillant en lumière naturelle, ont trouvé les quatre raies suivantes (37) :

PO₄ H₂ K 360 cm⁻¹ / et large 510 cm⁻¹ / 869 cm⁻¹ F 1.080 cm⁻¹ F
sol. à 20 %

PO₄ H₂(NH₄) 360 cm⁻¹ 515 cm⁻¹ 885 cm⁻¹ 1.090 cm⁻¹
sol. saturée.

J.-P. Mathieu et Jean Jacques (37), opérant en lumière polarisée, ont constaté que la raie 1.080 cm⁻¹ est polarisée ; il ne peut s'agir d'une fréquence triplement dégénérée. De plus, ils ont observé deux raies faibles à 947 et 1.050 cm⁻¹. Comme on aurait pu craindre que ces deux raies faibles soient dues à des impuretés, nous avons refait un cliché d'une solution de PO₄ H₂ K à 30 %. Les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec ceux qui précèdent.

La symétrie binaire de l'ion PO₄H₂ se manifeste donc en solution. On est conduit à établir la correspondance suivante entre les fréquences de PO₄ à symétrie tétraédrique et celles de PO₄H₂ à symétrie binaire.

Fréquences de PO_4 en cm^{-1}	Type	Fréquence de PO_4H_2 en solution	Facteurs de dépolarisation
419	E	bande de 366 à 381 cm^{-1}	
560	F_2	515	0,9
		?	?
		?	?
939	A	883	0,1
1.050	F_2	947	dépolarisée
		1.050	dépolarisée
		1.082	0,2

On pourrait penser que la perturbation provient de ce que deux masses $0 = 16$ sont remplacées par deux groupements $\text{OH} = 17$. On aurait alors affaire à un effet d'isotopie.

Il est facile de montrer que la perturbation est plus profonde, et que les forces de liaison à l'atome de phosphore central sont modifiées.

Si on suppose avoir affaire à un simple effet d'isotopie, on peut appliquer la règle de Teller-Redlich (Herzberg, p. 235) à la raie totale symétrique 939 cm^{-1} de PO_4--- et à la raie correspondante de PO_4H_2 . Il suffit de passer par l'intermédiaire du composé hypothétique $\text{P}(\text{OH})_4$. On a :

$$\frac{\nu_{\text{P}(\text{OH})_4}}{\nu_{\text{PO}_4}} = \sqrt{\frac{16}{17}} = 0,97 \quad \nu_{\text{P}(\text{OH})_4} = 939 \times 0,97 = 910\text{ cm}^{-1}.$$

$$\text{Comme } \nu_{\text{PO}_4} - \nu_{\text{P}(\text{OH})_4} \text{ est faible } \nu_{\text{PO}_4\text{H}_2} = \nu_{\text{PO}_4} - \frac{\nu_{\text{PO}_4} - \nu_{\text{P}(\text{OH})_4}}{2}$$

$$\nu_{\text{PO}_4\text{H}_2} = 924\text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, on trouve : 883 cm^{-1} .

11) Conséquences des résultats précédents.

Il résulte de ce qui précède que si la structure de l'ion PO_4H_2 était la même à l'état cristallin qu'en solution, la symétrie binaire de cet ion devrait se manifester.

La première idée qui vient à l'esprit, c'est de penser que

l'hypothèse de West est confirmée par l'étude du spectre Raman. Mais indépendamment des difficultés qu'il y aurait alors à interpréter les propriétés diélectriques de ces cristaux, deux faits semblent s'opposer à cette hypothèse :

1° Il serait curieux qu'aucun phénomène de couplage ne se manifeste. On constate même que la raie 390 cm^{-1} de type B ($= B_1 + B_2$) est fine, alors que la raie 350 cm^{-1} de type A_1 est large.

2° On devrait observer des fréquences identiques pour PO_4 D_2 K et PO_4 H_2 K ; l'expérience montre que les fréquences de $\text{PO}_4 D_2$ sont toutes inférieures à celles de $\text{PO}_4 H_2$.

Il semble donc démontré que l'on a affaire, dans le cristal, à des ions $\text{PO}_4 H_2^-$. Par suite des courtes liaisons hydrogène relatives aux deux atomes d'oxygène « libres », les quatre liaisons aboutissant à l'atome de phosphore sont équivalentes. Ce fait pourrait résulter d'un phénomène de résonance protonique.

12) Application des résultats obtenus à la classification du spectre infra-rouge de $\text{PO}_4 H_2$ K.

Les valeurs des fréquences observées, consignées dans le tableau ci-dessous, sont assez discordantes :

La Lau	(30)	896 cm^{-1}	1.082 cm^{-1}	1.290 cm^{-1}
Lecomte				
et Duval	(31)	815 cm^{-1}	1.052 cm^{-1}	1.180 cm^{-1}

On sait que seules les fréquences de types B_2 et E sont actives. L'examen des courbes d'absorption fournies par La Lau montre que les trois fréquences observées sont de type E.

Il est vraisemblable que la raie 1.082 cm^{-1} correspond à la large bande Raman $1.100 \pm 40\text{ cm}^{-1}$. Les deux autres raies ne peuvent correspondre qu'à des harmoniques ou des raies de combinaison. La connaissance du spectre Raman suggère les combinaisons suivantes :

1°	$360\text{ (A)} + 531\text{ (E)}$	$891\text{ cm}^{-1}\text{ (E)}$
2°	$1.082\text{ (E)} - 2 \times 95\text{ (E)}$	$912\text{ cm}^{-1}\text{ (E)}$
	$1.082\text{ (E)} + 2 \times 95\text{ (E)}$	$1.272\text{ cm}^{-1}\text{ (E)}$

On n'observe pas expérimentalement la combinaison $1.082(E) \pm 95 \cdot (E)$. Cela peut être dû au fait que cette combinaison donne naissance à quatre fréquences voisines, dont une seule, de type B_2 , est active.

Il est intéressant de noter que Lecomte et Duval, opérant sur PO_4H_2Na trouvent dans le même domaine de fréquences :

$$816 \text{ cm}^{-1} (f) \quad 869 \text{ cm}^{-1} (m) \quad 933 \text{ cm}^{-1} (aF) \quad 978 \text{ cm}^{-1} (aF) \\ 1.049 \text{ cm}^{-1} (aF)$$

Le nombre de raies observées montre que PO_4H_2 -manifeste, dans ce cristal, sa symétrie binaire. Cet ion retrouve sa structure ordinaire.

CHAPITRE XIII

INTERPRÉTATION DES FRÉQUENCES INTERNES DE $PO_4H_2(NH_4)$ ATTRIBUABLES A L'ION NH_4^+

Tout ce qui vient d'être dit sur le groupement PX_4 à symétrie S_4 s'applique au cas de NH_4^+ . On peut établir le tableau de filiation suivant entre les fréquences de l'ion NH_4^+ tétraédrique (Herzberg, p. 167) et celles qu'on observe dans le spectre de $PO_4H_2(NH_4)$.

NH_4^+ tétraédrique fréquences en $S_4 \text{ cm}^{-1}$	NH_4^+ à symétrie	Couplage d'un axe autour binaire	$PO_4H_2(NH_4)$ fréquences en cm^{-1}	Types
1.865 E $\rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right.$	$\rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} A_1 + A_2 \\ B_1 + B_2 \end{array} \right.$	(inactif)	1.661 1.696	A B
1.397 F $\rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} B \\ E \end{array} \right.$	$\rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} B_1 + B_2 \\ E + E \end{array} \right.$		1.400 ?	B? ?
3.033 A $\rightarrow$ A	$\rightarrow$ $A_1 + A_2$	(inactif)	3.170 ± 50	A
3.134 F $\rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} B \\ E \end{array} \right.$	$\rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} B_1 + B_2 \\ E + E \end{array} \right.$		3.090 ± 50 3.230 ± 70	B E.

La forme des tenseurs dérivés des polarisabilités étant la même quel que soit le couple d'axes OX, OY perpendiculaires

à l'axe quaternaire OZ, il est malheureusement impossible d'orienter l'ion à l'aide de l'effet Raman.

Par contre, les résultats obtenus permettent de montrer que l'ion NH_4^+ n'est pas animé d'un mouvement de rotation libre ; en effet :

1° L'ion NH_4^+ possède une symétrie quaternaire, son axe de symétrie coïncide avec celui du cristal. Il ne peut donc, au maximum, que tourner autour de cet axe.

2° Si une telle rotation existait, le tableau d'intensité d'une raie de type B (en admettant qu'on ne puisse pas séparer la raie de vibration des raies de rotation-vibration qui l'entourent) aurait la forme :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 9 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Il en résulterait que lorsqu'on éclaire le cristal par un faisceau de lumière naturelle perpendiculaire à OZ, et qu'on observe la lumière diffusée parallèlement à OZ, on devrait observer un facteur de dépolarisation égal à 1. Pour la raie 1.696 cm^{-1} , il est égal à l'infini.

Deux possibilités de mouvement subsistent.

1° Précession de l'ion autour de l'axe OZ, par combinaison de deux mouvements de pivotement autour des axes OX et OY.

2° Vibrations de l'ion NH_4^+ d'une position d'équilibre à une autre.

Ces conclusions semblent s'opposer à l'hypothèse de Merz (26) qui, dans un très beau travail, a étudié les propriétés physiques du phosphate d'ammonium, et a tenté d'expliquer la transition du 1^{er} ordre subie par ce cristal — 120° C par une cessation de rotation de l'ion NH_4^+ .

CHAPITRE XIV

LES ANOMALIES DES SPECTRES DE $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ET $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$

1° Les raies totales symétriques, aussi bien de PO_4H_2^- que de NH_4^+ , possèdent des facteurs de dépolarisation anormaux. Alors que ces facteurs devraient tous être nuls, on observe parfois des valeurs de l'ordre de 0,4.

Cette anomalie a déjà été observée pour d'autres cristaux. Barriol et Fruhling (32) ont fourni deux tentatives d'explication ; l'une de leurs interprétations consiste à supposer qu'il y a couplage entre les vibrations internes et les ondes acoustiques qui se propagent dans le cristal.

S'il en est ainsi, le facteur de dépolarisation devrait varier en fonction de la température. L'essai que nous avons fait à -90°C n'a montré aucune modification appréciable du facteur de dépolarisation ; il est possible qu'il soit nécessaire de travailler à des températures plus basses pour atténuer l'influence des ondes acoustiques.

2° Les satellites de la raie 537 cm^{-1} échappent à toute tentative de classification. Leur disposition, par rapport à la raie 537 cm^{-1} , est exactement la même pour les deux cristaux étudiés. La figure 31 résume ce qu'on observe pour $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$.

a) Étude de la bande 569 cm^{-1} ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$).

Les résultats obtenus dans le cas I (incident OY, diffusé OX) fournissent, dans le tableau des intensités, les termes non nuls que nous avons marqués d'une croix.

	E_x	E_y	E_z
M_x	.	.	.
M_y	.	.	x
M_z	x	.	.

Il devrait en résulter dans les cas II et III des facteurs de dépolarisation n'ayant pas la forme 0/0. C'est pourtant ce

qu'on observe. Cette raie n'est donc pas représentable par un tenseur, même dissymétrique.

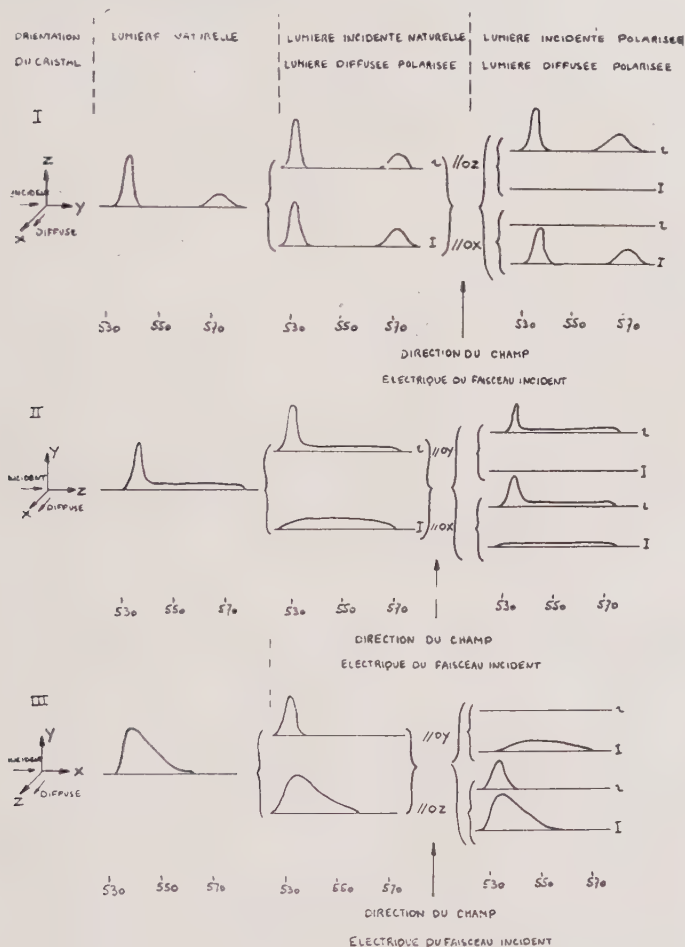


FIG. 29. — Étude de la raie 537 cm^{-1} et de ses satellites.

b) Étude de la bande $550 \pm 20 \text{ cm}^{-1} [\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)]$.

Là encore, la représentation tensorielle est en défaut. La bande n'apparaît que dans les cas II et III ; sa largeur semble plus faible en III qu'en II.

On notera qu'il apparaît soit la raie 569 cm^{-1} , soit la bande $550 \pm 20\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons déjà signalé l'influence de la température sur la raie 569 cm^{-1} . Alors que la raie « normale » 537 cm^{-1} garde une fréquence constante, la raie 569 cm^{-1} à 20° C donne à -90° C une raie à 588 cm^{-1} . C'est la seule fréquence qui varie fortement en fonction de la température.

Nous n'avons pas encore trouvé une interprétation correcte de ces anomalies. Un cas à peu près semblable a été rencontré par J.-P. Mathieu et M^{lle} Couture (40) dans l'étude des cristaux de $\text{Cl O}_3\text{ Na}$ et $\text{Br O}_3\text{ Na}$.

3° Certaines raies internes de $\text{PO}_4\text{ H}_2^-$ ont une largeur anormale, avec une répartition de l'intensité nettement dissymétrique. La raie 477 cm^{-1} , de type B, est dégradée du côté des faibles fréquences; on a l'impression d'avoir affaire à une raie normale accompagnée d'une bande faible, ayant une largeur de 20 cm^{-1} , comprise entre 457 et 477 cm^{-1} .

La raie totale symétrique 927 cm^{-1} est liée à la bande $1.400 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ par une bande très faible, d'intensité constante, qui commence brusquement à 927 cm^{-1} . Cette bande est tellement faible que pendant longtemps elle nous a échappé. Mais nous avons fait récemment un spectre d'un cristal constitué par le mélange: 20% $\text{As O}_4\text{ H}_2 (\text{NH}_4) + 80\%$ $\text{P O}_4\text{ H}_2 (\text{NH}_4)$. Nous avons constaté la même anomalie à partir de la raie totale symétrique de $\text{As O}_4\text{ H}_2^-$ qui possède une fréquence de 787 cm^{-1} . Une large bande, de faible intensité, commence brusquement à partir de 787 cm^{-1} .

Toutes ces bandes ont les mêmes caractères de polarisation que les raies normales qu'elles accompagnent.

On voit ainsi apparaître trois types d'anomalies bien distinctes:

- a) caractères de polarisation anormaux des raies totales symétriques;
- b) largeur anormale de certaines raies;
- c) dédoublement des fréquences qui correspondent à des vibrations qui ont lieu suivant des directions perpendiculaires

à l'axe quaternaire. Une ou plusieurs des fréquences observées ne sont plus représentables par un tenseur.

Ces anomalies demeurent, pour l'instant, inexpliquées.

CHAPITRE XV

CLASSIFICATION DES SPECTRES DE BASSE FRÉQUENCE DE $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ et $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$

1) Généralités.

Les spectres observés peuvent être attribués à des causes bien distinctes :

1° A des translations de réseaux partiels les uns par rapport aux autres. Le dénombrement des fréquences de translation s'obtient en appliquant les méthodes générales indiquées par J.-P. Mathieu (1). Il suffit de remplacer chaque ion par une masse ponctuelle passant par son centre de gravité. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE		DEGRÉS DE LIBERTÉ $2S_4$	MOUVEMENTS FINIS	NOMBRE DE FRÉQUENCES DISTINCTES	TYPES A_1
S_z	O_2				
s	s	0	T_z T	0	A_1
s	a	0		0	A_2
a	s	2		2	B_1
a	a	2		1	B_2
d_c	—	4×2		3	E

2° A des pivotements des ions $\text{PO}_4 \text{H}_2^-$ ou NH_4^+ autour de leurs axes principaux d'inertie. Ce qui précède nous conduit à attribuer à chacun de ces ions la symétrie S_4 , et à considérer que les pivotement autour de l'axe quaternaire OZ sont inactifs.

Les pivotements d'un ion autour de deux axes perpendiculaires à l'axe quaternaire fournissent deux mouvements de même fréquence. Il en résulte un mouvement doublement dégénéré, de type E, qui a pour effet de réaliser une précession de l'ion autour de l'axe quaternaire.

Comme le motif cristallin comporte deux ions de chaque sorte symétriques l'un de l'autre par rapport à un axe binaire, il peut apparaître, par couplage autour de cet axe, deux vibrations de type E pour chaque sorte d'ions.

3° A des translations-pivotements (34).

Bien qu'il soit particulièrement difficile, dans le cas des cristaux examinés, de se faire une image nette des forces qui s'exercent entre les ions voisins, il ne semble pas que de tels mouvements puissent avoir lieu. Provisoirement, nous excluons cette possibilité, quitte à l'envisager si les considérations qui suivent ne rendent pas compte des faits expérimentaux.

2) Classification possible des fréquences observées.

Rappelons, dans le tableau ci-dessous, les résultats expérimentaux :

$\text{PO}_4 \text{ H}_2 \text{ K}$ FRÉQUENCES EN cm^{-1}	$\text{PO}_4 \text{ H}_2 \text{ NH}_4$ FRÉQUENCES EN cm^{-1}	TYPE
95 F	68 F	E
118 f	97 f	E
	126 ff	E
	$175 \pm 13 \text{ F}$	E
	176 m	$B_1 + (B_2?)$
	280 ± 50	E

Ce tableau montre qu'il existe certainement des raies de pivotement, puisque, même si on fait abstraction de la bande $280 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ qui pourrait être une raie de combinaison, on observe quatre fréquences de type E. S'il n'y avait que des raies de translation, on devrait seulement en observer trois.

Il semble naturel d'attribuer les raies homologues 95 et

118 cm^{-1} de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$, 68 et 97 cm^{-1} de $\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$ aux pivotements de l'ion $\text{PO}_4 \text{H}_2^-$.

La raie 176 cm^{-1} est certainement une raie de translation, puisque son type n'apparaît pas dans les pivotements.

Le reste du spectre de $\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$ peut être dû, soit à des translations de réseaux, soit à des pivotements de l'ion NH_4 .

CHAPITRE XVI

CALCUL DES FRÉQUENCES DE TRANSLATION DE $\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$

Nous allons essayer de justifier les attributions précédentes en déterminant de manière approchée les fréquences de translation de $\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$.

Dans ce qui suit, nous supposerons qu'il s'exerce entre les ions des forces centrales. C'est là une approximation grossière, les liaisons hydrogènes étant horizontales alors que nous leur supposons une inclinaison de l'ordre de 20° . Le fait que les résultats obtenus concordent avec l'expérience prouve que la constante de la liaison $(\text{O}—\text{H})\dots(\text{O})$ est relativement faible, et est un argument en faveur du caractère ionique de cette liaison.

La méthode rigoureuse consisterait à expliciter les forces qui s'exercent entre deux ions et à appliquer les méthodes développées par l'école de Born (35).

La nature de ces forces étant mal déterminée dans les corps étudiés, nous nous sommes placé à un autre point de vue :

Nous avons essayé de mettre la variation d'énergie potentielle du cristal qui accompagne sa déformation sous une forme certainement approchée, mais indépendante de la nature des forces intérieures ; la valeur numérique des constantes intervenant dans cette expression est déterminée à partir des déformations macroscopiques du cristal.

Nous mettrons en évidence le caractère approximatif de la méthode utilisée en étudiant, en détail, le cas d'un réseau

linéaire, constitué par une succession de charges $\pm e$ distantes les unes des autres d'une longueur r_0 (fig. 30).

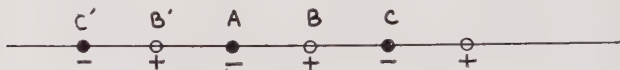


FIG. 30. — Réseau linéaire.

a) Calculons en premier lieu l'énergie potentielle du réseau au repos. En première approximation, l'énergie potentielle d'un ion tel que A se décompose en deux fractions :

1° L'énergie coulombienne due à tous les ions du réseau. Elle peut s'écrire :

$$W_A^1 = -2 \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \dots \right) = -2 \operatorname{Log} 2 \frac{e^2}{r_0} = -1,38 \frac{e^2}{r_0}.$$

2° L'énergie de répulsion due aux ions voisins. Supposons que cette énergie soit de la forme λ/r^n . Comme ce terme décroît très fortement avec r , il suffit d'envisager les deux plus proches voisins de A, soit B et B'. D'où l'énergie :

$$W_A^2 = \frac{2\lambda}{r_0^8}.$$

L'énergie totale de A est donc :

$$W_A = W_A^1 + W_A^2 = -1,38 \frac{e^2}{r_0} + \frac{2\lambda}{r_0^8}.$$

Si le réseau contient $2N$ ions, son énergie est $W = N W_A$ puisque, dans notre dénombrement, chaque liaison est comptée deux fois :

$$W = N \left(-1,38 \frac{e^2}{r_0} + \frac{2\lambda}{r_0^8} \right).$$

La condition de stabilité du réseau est $\left(\frac{dW}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$. On en déduit :

$$\lambda = \frac{1,38}{16} e^2 r_0^7 \quad W = -1,38 \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{8} \right).$$

On voit que l'énergie du réseau au repos est en majeure partie due à l'énergie coulombienne.

b) Calculons l'énergie de déformation du réseau sous l'influence d'une compression exercée à ses deux extrémités. Au cours de cette déformation homogène, la distance séparant deux ions consécutifs varie de Δr . L'énergie de déformation du réseau est :

$$W = \left(\frac{dW}{dr} \right)_{r=r_0} \cdot \Delta r + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2W}{dr^2} \right)_{r=r_0} \cdot \Delta r^2$$

on a, au 3^e ordre près :

$$W = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2W}{dr^2} \right)_{r=r_0} \cdot \Delta r^2.$$

En utilisant les valeurs de λ obtenues précédemment, on trouve :

$$W = \frac{2N}{2} (-1 + 4,5) \frac{1,38 e^2}{r_0^3} \cdot \Delta r^2.$$

Le premier terme de l'expression entre parenthèses est dû aux forces coulombiennes; le second aux forces de répulsion. On voit que contrairement à ce qui se passait précédemment, ce sont maintenant les forces de répulsion qui jouent le rôle le plus important.

On peut attribuer à chaque liaison entre deux ions consécutifs une variation d'énergie :

$$\frac{\Delta W}{2N} = \Delta w = \frac{1}{2} \cdot 3,5 \cdot \frac{1,38 e^2}{r_0^3} \Delta r^2 = \frac{1}{2} k \Delta r^2 \text{ avec } k = 3,5 \frac{1,338 e^2}{r_0^3}.$$

Il est facile, connaissant le module d'Young E du réseau linéaire, de calculer cette constante k . La force de compression est, par définition, égale à :

$$F = \frac{1}{E} \frac{\Delta r}{r_0} \text{ et par ailleurs } F = \frac{d(\Delta W)}{d(2N \cdot \Delta r)} = \frac{d(\Delta W)}{d(\Delta r)} = k \Delta r$$

$$\text{d'où } k = \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{r_0}.$$

c) Supposons que le réseau linéaire effectue une « vibration optique » active. On peut considérer qu'au cours de ce mou-

vement, les ions — restent au repos; les ions + se déplacent d'une longueur Δr fonction du temps.



FIG. 31. — Vibration « optique » d'un réseau linéaire.

On constate que la variation d'énergie potentielle du réseau déformé est représentée par la formule :

$$W' = \frac{2N}{2} \left[-\frac{2,09}{r_0^3} e^2 + \frac{4,5.1,38}{r_0^3} e^2 \right] \cdot \Delta r^2.$$

On peut attribuer à chaque liaison la variation d'énergie :

$$\Delta w' = \frac{1}{2} \left[-\frac{2,09}{r_0^3} e^2 + \frac{4,5.1,38}{r_0^3} e^2 \right] \cdot \Delta r^2 = \frac{1}{2} \cdot k' \Delta r^2 \text{ avec}$$

$$k' = 2,99 \cdot \frac{1,38}{r_0^3} e^2.$$

Dans les deux cas, il est possible de représenter l'énergie de déformation du réseau par une formule du type :

$$w = 2N \cdot \frac{1}{2} \cdot K \cdot \Delta r^2,$$

mais la valeur de K varie de 18 % lorsqu'on passe de la déformation homogène à une vibration de réseaux partiels les uns par rapport aux autres.

La différence entre les deux valeurs k et k' de K est d'autant plus faible que la part due aux forces de répulsion dans l'énergie de déformation est considérable.

d) Supposons maintenant qu'un ion ne soit soumis qu'à l'action de ses voisins immédiats : par exemple l'ion A n'est soumis à des forces que de la part des ions B et B'. L'énergie potentielle de l'ion est alors :

$$W_A = \left(\frac{-2e^2}{r_0} + \frac{2\lambda}{r_0^8} \right) \text{ où } \lambda$$

a la valeur déjà calculée à partir des expressions exactes. L'énergie du réseau est :

$$W = N \left[\frac{-2e^2}{r_0} + \frac{2\lambda}{r_0^8} \right].$$

Lorsqu'on utilise cette valeur de W pour calculer :

$\left(\frac{d^2 W}{d r^2} \right)_{r=r_0}$ qui intervient dans une déformation homogène,

on trouve $k'' = 3,05 \cdot \frac{1,38 e^2}{r_0^3}$. On trouve la même valeur pour une vibration de réseaux partiels ; de plus :

$$\frac{k'' - k'}{k'} = 2\% \qquad \frac{k - k''}{k} = 13 \%.$$

On voit que, dans le cas d'un réseau linéaire, lorsqu'on restreint les interactions à celles des ions voisins, il est possible à l'aide de l'artifice précédent, de déterminer une valeur approximative de la constante K indépendante de la nature de la déformation subie par le réseau. Étant donnée la précision médiocre avec laquelle les constantes élastiques sont connues, on peut considérer que l'approximation est légitime.

L'intérêt de cette approximation est de conduire à penser que, dans le cas d'un cristal à trois dimensions, il est possible de représenter l'énergie potentielle de déformation d'une maille élémentaire par une expression du type

$$\Delta w = \Sigma \frac{1}{2} k. \Delta r^2$$

où, comme précédemment, Δr représente la variation de la distance qui sépare deux ions voisins et k est une constante caractéristique de cette liaison, et d'admettre que cette expression garde la même valeur, que l'on ait affaire à une déformation homogène ou à une vibration de réseaux partiels les uns par rapport aux autres.

L'approximation est d'autant meilleure que les forces de répulsion jouent un rôle plus considérable dans l'énergie de déformation. Les mailles élémentaires des cristaux envisagés

étant très compactes, il semble raisonnable de faire cette hypothèse. On peut essayer de la justifier en calculant l'énergie de la maille au repos ; il faut alors expliciter les forces qui s'exercent entre les ions ; en supposant qu'il n'existe, en dehors des forces coulombiennes, que des forces de répulsion en $\frac{1}{r^9}$, nous avons trouvé, dans le cas de :

$\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$ que le rapport $\frac{\text{énergie de répulsion}}{\text{énergie coulombienne}} = \frac{1}{7,2}$;

ce rapport, dans le cas du réseau linéaire examiné, est de $\frac{1}{8}$.

Cela laisse espérer que l'approximation faite est du même ordre de grandeur que pour un réseau linéaire.

Nous avons déterminé les constantes k en imposant à une maille élémentaire des déformations homogènes simples, et en exprimant l'énergie de déformation à partir des constantes élastiques, ou, ce qui revient au même, à partir des modules d'Young et des coefficients de Poisson.

Nous avons introduit les constantes suivantes (voir fig. 22) :

$$\begin{array}{ll} k_1 \text{ entre A et E} & k_4 \text{ entre A et P} \\ k_2 \text{ entre A et N} & k_5 \text{ entre P et Q} \\ k_3 \text{ entre A et Q.} & \end{array}$$

Le calcul de ces constantes étant fastidieux, nous nous bornerons à indiquer les résultats obtenus :

a) Déformation de la maille sous l'influence d'un couple de moment parallèle à oz :

$$k_2 = \frac{c. C}{2} \cdot 66.$$

$$\text{Pour } \text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4) \quad k_2 = 0,22.10^4$$

$$\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K} \quad k_2 = 0,21.10^4$$

$$\text{La précision est de l'ordre du } \frac{1}{100}.$$

b) Compression de la maille sous l'influence d'une force parallèle à OZ :

$$k_3 = \frac{a^2}{2 C S_{33}}.$$

$$\begin{array}{ll} \text{Pour } \text{PO}_4 \text{ H}_2 (\text{NH}_4) & k_3 = (0,82 \pm 0,1) \cdot 10^4 \\ \text{PO}_4 \text{ H}_2 \text{ K} & k_3 = (2,02 \pm 0,4) \cdot 10^4. \end{array}$$

Par ailleurs, il apparaît la relation $\frac{S_{31}}{S_{33}} = -\frac{c^2}{4a^2}$. Les valeurs théoriques et expérimentales sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	THÉORIQUE	EXPÉRIMENTAL
$\text{PO}_4 \text{ H}_2 \text{ K}$ $\text{PO}_4 \text{ H}_2 (\text{NH}_4)$	$-0,22$ $-0,25$	$-0,19 \pm 0,04$ $-0,28 \pm 0,05$

Ces résultats légitiment la méthode de calcul utilisée.

c) Compression uniforme du cristal :

$$K = 2k_4 + k_1 + k_5 = \frac{128 k_3 c^2 l^2}{32 a^2 c k_3 \chi - (4a^2 - c^2)(2a^2 - c^2)}$$

$$\text{avec } l^2 = a^2/4 + c^2/16$$

χ = coefficient de compressibilité.

$$\begin{array}{ll} \text{Pour } \text{PO}_4 \text{ H}_2 (\text{NH}_4) & K = (4,74 \pm 1,2) \cdot 10^4 \\ \text{PO}_4 \text{ H}_2 \text{ K} & K = (2,26 \pm 0,48) \cdot 10^4. \end{array}$$

d) Cisaillement de la maille de moment parallèle à $01'$.

On obtient la relation compliquée :

$$\begin{vmatrix} k_1 a^2 (2-A) + k_4 a^2 (1+A) + 4k_2 l^2 & -k_1 a^2 A - 4k_2 l^2 + k_4 a^2 (1+A) \\ -k_5 a^2 A - 4k_2 l^2 + k_4 a^2 (A+1) & k_5 a^2 (2-A) + k_4 a^2 (1+A) + 4k_2 l^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{avec } A = \frac{c k_4}{4 \cdot l_2 C_{44} - k_4 c}.$$

e) Compression de la maille parallèle à l'axe OY.

Aucune relation nouvelle n'est introduite. On obtient pour K (cas du $\text{PO}_4 \text{ H}_2 (\text{NH}_4)$) $(7,9 \pm 2,7) \cdot 10^4$. Comme nous avons trouvé précédemment $k = (4,74 \pm 1,12) \cdot 10^4$, nous prendrons par la suite $K = (5,60 \pm 0,4) \cdot 10^4$.

On n'obtient finalement que quatre relations entre cinq cons-

tantes. Une fréquence expérimentale sera nécessaire pour obtenir le spectre théorique de translation.

Calcul des fréquences Raman de translation.

Lorsqu'on utilise les mêmes constantes k que précédemment on trouve :

a) fréquences de type B_1 .

Elles sont données par l'équation :

$$\left(2Mw^2 - \frac{k_1 c^2}{l^2} - \frac{k_4 c^2}{2l^2} - 4k_3\right) \left(2mw^2 - \frac{k_5 c^2}{l^2} - \frac{k_4 c^2}{2l^2} - 4k_3\right) = \left(\frac{k_4 c^2}{2l^2} - 4k_3\right)^2$$

avec M = masse de l'ion $PO_4 H_2$; m = masse de l'ion alcalin;

b) fréquence de type B_2 .

$$w^2 = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{k_4 c^2}{2l^2} + 4k_3 \right) \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m};$$

c) fréquences de type E.

Elles sont données par les deux expressions :

$$w^2 = \frac{1}{\mu} \left[\frac{k_4 a^2}{2l^2} + 2k_2 \right]$$

$$\left[Mw^2 - \frac{k_1 a^2}{l^2} - \frac{k_4 a^2}{2l^2} - 4k_3 \right] \left[mw^2 - \frac{k_5 a^2}{l^2} - \frac{k_4 a^2}{2l^2} - 4k_3 \right] = \left(\frac{k_4 a^2}{2l^2} - 2k_2 \right)^2$$

Calcul des valeurs numériques des fréquences de translation de $PO_4 H_2 (NH_4)$.

Lorsqu'on utilise comme 5^e relation la fréquence expérimentale de type B_1 on trouve :

$$k_1 = 2,30. 10^4 \text{ c. g. s. } \quad k_4 = 1,52. 10^4 \quad k_5 = 0,25. 10^4$$

on a obtenu précédemment : $k_2 = 0,22. 10^4 \quad k_3 = 0,82. 10^4$.

Il est intéressant de constater que les deux valeurs numériques les plus fortes correspondent à des ions qui présentent entre eux des liaisons hydrogènes. On peut, en particulier, admettre que la constante $k_1 = 2,30 \cdot 10^4$ fournit un ordre de grandeur de la valeur attribuable à la constante de la liaison $(O - H) \dots (O)$. Cette valeur est faible devant la constante de la liaison $O - H$ ($7,5 \cdot 10^5$).

Avec de telles constantes, on trouve les fréquences de translation suivantes :

type B_1	176 cm^{-1}	104 cm^{-1}
type B_2	179 cm^{-1}	
type E	179 cm^{-1}	
	126 cm^{-1}	202 cm^{-1} .

La comparaison avec le spectre expérimental est faite dans le tableau ci-dessous :

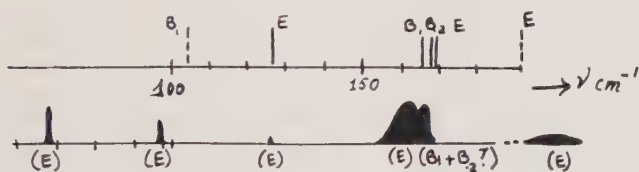


FIG. 32. — Spectre théorique (haut) et expérimental (bas).

Remarques sur la bande $280 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$.

Plusieurs interprétations sont possibles :

1° La largeur de la bande étant fonction de la température, on pourrait imaginer qu'on a affaire à une raie de combinaison. La seule combinaison correcte est :

$$126 \text{ (E)} + 176 \text{ (B}_1\text{)} \quad 302 \text{ cm}^{-1} \text{ (E)}.$$

La raie 176 cm^{-1} est intense; la raie 126 cm^{-1} est très faible. Cette attribution est donc douteuse.

2° On pourrait avoir affaire aux fréquences de pivotement des ions NH_4 . Le couplage pourrait ne pas se manifester et donner naissance à une seule bande. L'élargissement de la

bande par élévation de température pourrait s'expliquer par l'entrée en jeu des niveaux quantiques successifs de l'énergie de pivotement; comme pour une molécule diatomique qui oscille, ces niveaux ne sont pas équidistants, mais vont en se resserrant à mesure que l'énergie augmente, de sorte que les transitions 0 1, 1 2, etc..., correspondent à des fréquences de plus en plus faibles. L'aspect dissymétrique de cette bande est en accord avec cette hypothèse.

CHAPITRE XVII

QUELQUES REMARQUES

SUR LES FRÉQUENCES DE PIVOTEMENT DE L'ION $\text{PO}_4 \text{H}_2$

On peut séparer les forces de rappel qui s'exercent sur un ion $\text{PO}_4 \text{H}_2$ qui effectue un pivotement en deux fractions bien distinctes :

1^o Les forces de couplage qui proviennent en majeure partie de l'action exercée par un groupement $\text{PO}_4 \text{H}_2$ sur son voisin le plus proche.

2^o Toutes les autres forces, exercées par les autres ions du cristal.

Lorsqu'on suppose que l'énergie de couplage entre les ions $\text{PO}_4 \text{H}_2$ voisins est donnée par une expression du type $W = \frac{1}{2} k. \Delta r^2$, où k = constante, Δr = variation de distance entre deux points situés sur les deux groupements $\text{PO}_4 \text{H}_2$ voisins, et qui, au repos, sont symétriques l'un de l'autre par rapport à un axe de symétrie binaire, on constate que les deux fréquences de pivotement de type E w_1 , et w_2 sont telles que :

$$w_1^2 - w_2^2 = k. A.$$

A est un terme qui ne dépend que des dimensions de la maille et du moment d'inertie de l'ion (supposé quaternaire).

Pour $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$ et $\text{PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)$ la distance séparant deux

ions $\text{PO}_4 \text{H}_2$ voisins est sensiblement la même. On peut admettre que k garde la même valeur dans ces deux cristaux.

Il en résulte que :

$$\frac{(w_1^2 - w_2^2) \text{ PO}_4 \text{H}_2 \text{K}}{(w_1^2 - w_2^2) \text{ PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)} = \frac{\lambda \text{ PO}_4 \text{H}_2 \text{K}}{\lambda \text{ PO}_4 \text{H}_2 (\text{NH}_4)} = 1,04.$$

Expérimentalement, on trouve, compte tenu de la précision des mesures ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) :

$$\frac{118^2 - 95^2}{97^2 - 68^2} = 1,03 \pm 0,4.$$

Cette concordance numérique est une preuve de plus en faveur de l'attribution des fréquences qui a été effectuée.

CHAPITRE XVIII

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — Le spectre du sel de Seignette attribuable à ses molécules d'eau de cristallisation manifeste des variations remarquables en fonction de la température. La structure de ce cristal est trop complexe pour qu'on puisse, à l'aide de l'effet Raman, déterminer l'orientation des molécules d'eau de cristallisation et interpréter les modifications du spectre en fonction de la température. Il semble toutefois que les orientations indiquées par Beevers et Ilugues ne soient pas toutes correctes.

II. — Il résulte du spectre de Raman de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$ que l'ion NH_4 ne tourne pas librement dans ce cristal à température ordinaire.

III. — L'examen des fréquences dues à la vibration de valence de $\text{O} - \text{H}$ montre qu'un phénomène de résonance protonique est possible.

Des considérations d'intensité empêchent de considérer le problème comme résolu.

IV. — Il existe, dans les phosphates étudiés, des groupements $\text{PO}_4 \text{H}_2$ et $\text{PO}_4 \text{D}_2$. Il en résulte que les courtes liaisons hydrogènes qui les lient ont une structure dissymétrique. Ces groupements se comportent comme ayant la symétrie quaternaire; les quatre liaisons aboutissant à l'atome de phosphore central sont donc équivalentes.

V. — Le spectre de translation de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$ a été calculé à partir de ses constantes élastiques. Les fréquences obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux. Il résulte de ce calcul que la constante de liaison de $(\text{O} - \text{H}) \dots (\text{O})$ a pour ordre de grandeur $k_1 = 2,30 \cdot 10^4$ C. G. S., ce qui conduit à penser que, même si un phénomène de résonance protonique existe, cette courte liaison hydrogène est en majeure partie de nature ionique.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. MATHIEU (J.-P.). — Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux. Hermann, Paris.
2. BARRIOL. — Thèse. Paris, 1946.
3. FRIEDEL. — Leçons de cristallographie. Berger-Levrault, Paris.
4. M^{lle} COUTURE. — Thèse. Paris, 1946.
5. MENZIES et MILL. — *Proc. Roy. Soc.*, série A, 148, p. 407, 1936.
6. BEEVERS et HUGHES. — *Proc. Roy. Soc.*, série A, 177, p. 252, 1941.
7. BEEVERS et LIPSON. — *Proc. Roy. Soc.*, série A, 146, p. 370, 1934.
8. UBBELHODE et WOODWARD. — *Proc. Roy. Soc.*, série A, 183, p. 449, 1946.
9. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc.*, série A, 1935.
10. MASON. — *Phys. Rev.*, 72, p. 834, 1947.
11. CANALS et PEYROT. — *C. R.*, 208, p. 1180, 1938.
12. NEGUNDAKI. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, A 1, p. 413, 1940.
13. PEYCHES. — *Bull. Soc. Chim.*, 2, p. 2195, 1945.
14. CHAPELLE (J.). — *C. R.*, 226, p. 401, 1948.
15. CABANNES et RIOIS. — *C. R.*, 198, p. 30, 1934.
16. NAYAR. — *Proc. of the Indian Academy of Sciences*, A, 8, p. 419, 1948.
17. CABANNES et M^{lle} AYNARD. — *Journ. Phys. et Rad.*, 3, p. 137, 1942.
18. MARIGNAN. — Thèse. Paris, 1947.

19. SUTHERLAND. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940.
 20. BAUER et MAGAT. — *Journ. Phys. et Radium*, 9, p. 319, 1938.
 21. KETELAAR. — *Journ. Chim. Phys.*, 4-5, p. 72, 1948.
 22. BORN. — *Nature*, 158, p. 830, 1946.
 23. WESTERDIJK. — Com. privée.
 24. WEST. — *Z. Krist.*, p. 306, 1930.
 25. SLATER. — *Journ. Chim. Phys.*, 9, p. 16, 1941.
 26. MERZ. — *Helvetica Physica Acta*, 20, p. 273, 1947.
 27. MASON. — *Phys. Rev.*, 69, p. 173, 1946.
 28. ZWICKER. — *Helvetica Physica Acta*, 19, p. 253, 1946.
 29. HERZBERG. — *I. R. and Raman Spectra Van Nostrand*, New-York.
 30. LA LAU. — Thèse. Amsterdam, 1947.
 31. LECOMTE et DUVAL. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, avril 1947, p. 273.
 32. BARRIOL et FRUHLING. — *Journ. Phys. et Radium*, 9, p. 98, 1948.
 33. M^{lle} COUTURE et MATHIEU (J.-P.). — *Annales de Physique*, 3, p. 521, 1948.
 34. KASTLER. — *C. R.*, 227, p. 1024, 1948.
 35. EWALD (P.-P.). — *Ann. d. Phys.*, 64, p. 253, 1921.
 36. UBBELHODE. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 188, p. 358, 1947?
 37. MATHIEU (J.-P.) et JEAN-JACQUES. — *C. R.*, 215, p. 346, 1942.
 38. DAVIES. — *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1946, p. 5.
 39. LANDSBERG. — *Akad. Nank. S. S. R.*, 61, p. 1027, 1948.
 40. MATHIEU (J.-P.) et M^{lle} COUTURE. — *Annales de Physique*, t. 3, p. 521, 1948.
-

TABLE DES MATIÈRES

Chapitres	Pages
I. — APPLICATIONS DE L'EFFET RAMAN EN CRISTALLOGRAPHIE.	512
II. — DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.....	513
III. — DONNÉES SUR LE SEL DE SEIGNETTE.....	523
IV. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DU SEL DE SEIGNETTE.....	528
V. — QUELQUES REMARQUES SUR LE SPECTRE DES MOLÉCULES D'EAU DE CRISTALLISATION.....	537
VI. — APPLICATIONS DE L'ÉTUDE PRÉCÉDENTE AU CAS DU SEL DE SEIGNETTE.....	547
VII. — DONNÉES SUR LES PHOSPHATES MONOPOTASSIQUES ET MONOAMMONIQUE.....	550
VIII. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DE $\text{PO}_4\text{H}_2 \text{ K} \dots$	558
IX. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DE $\text{PO}_4\text{D}_2 \text{ K} \dots$	559
X. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DE $\text{PO}_4\text{H}_2 (\text{NH}_4)$.	560
XI. — ÉTUDE DES FRÉQUENCES DE VALENCE DUES A O-H OU O-D DANS LES CRISTAUX PRÉCÉDENTS.....	565
XII. — INTERPRÉTATIONS DES AUTRES FRÉQUENCES INTERNES DE $\text{PO}_4\text{H}_2 \text{ K}$ ET $\text{PO}_4\text{H}_2 (\text{NH}_4)$ ATTRIBUABLES A L'ION PHOSPHATE.....	567
XIII. — INTERPRÉTATION DES FRÉQUENCES INTERNES DE $\text{PO}_4\text{H}_2 (\text{NH}_4)$ ATTRIBUABLES A L'ION NH_4^+	580
XIV. — LES ANOMALIES DES SPECTRES DE $\text{PO}_4\text{H}_2 \text{ K}$ ET $\text{PO}_4\text{H}_2 (\text{NH}_4)$	582
XV. — CLASSIFICATION DES SPECTRES DE BASSE FRÉQUENCE DE $\text{PO}_4\text{H}_2 \text{ K}$ ET $\text{PO}_4\text{H}_2 (\text{NH}_4)$	585
XVI. — CALCUL DES FRÉQUENCES DE TRANSLATION DE $\text{PO}_4\text{H}_2 (\text{NH}_4)$	587
XVII. — QUELQUES REMARQUES SUR LES FRÉQUENCES DE PIVOTEMENT DE L'ION PO_4H_2^-	596
XVIII. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	597

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Les théories moléculaires de la ferro-électricité
dans le sel de Seignette.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 mai 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

